N° d'ordre 254

Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L' UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

JACQUES CHAPPUIS

(Ingénieur E.S.C.I.L.)

CONTRIBUTION A L' ETUDE DU MOUILLAGE APPLICATION AUX PROBLEMES DE LUBRIFICATION

Soutenue le 9 juillet 1974 devant la commission d'examen

MM. J. GERMAIN Président

J. TOUSSET
R. DEFAY
J.M. GEORGES Examinateurs
L. LE BLAN
J.J. CAUBET

N° d'ordre 254

Année 1974

THESE

présentée

DEVANT L' UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

JACQUES CHAPPUIS

(Ingénieur E.S.C.I.L.)

CONTRIBUTION A L' ETUDE DU MOUILLAGE APPLICATION AUX PROBLEMES DE LUBRIFICATION

Soutenue le 9 juillet 1974 devant la commission d'examen

MM. J. GERMAIN Président

J. TOUSSET
R. DEFAY
J.M. GEORGES Examinateurs
L. LE BLAN
J.J. CAUBET

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON 1

Président : Mr le Pr J. BOIDIN

Premier Vice-Président : Mr le Pr R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : Mr P. PONCET, Maître-assistant

Troisième Vice-Président : Mr C.BADOR, étudiant

Secrétaire Général de l'Université : Mr J. RAMBAUD, administrateur civil

Unités d'Enseignement et de Recherche (U.E.R)

U.E.R médicale GRANGE-BLANCHE : Mr le Pr D. GERMAIN

U.E.R médicale ALEXIS-CARREL : Mr le Pr C. GIROD

U.E.R médicale LYON-NORD : Mr le Pr J.P GARIN

U.E.R médicale SUD-OUEST : Mr le Pr J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : Mr le Pr M. CARRAZ

U.E.R des Techniques de Réadaptation : Mr A. MORGON, Maître de Conférence

U.E.R de Biologie Humaine : Mr le Pr J.C. CZYBA

U.E.R d'Education Physique et Sportive : Mr A. MILLON, Professeur d'E.P.S

U.E.R des Sciences Odontologiques : Mr le Dr R. VINCENT

U.E.R de Mathématiques : Mr le Pr G. MAURY

U.E.R de Physique : Mr le Pr R. UZAN

U.E.R de Chimie et Biochimie : Mr le Pr J. HUET

U.E.R des Sciences de la Nature : Mr le Pr J. BRUN

U.E.R de Sciences Physiologiques : Mr R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R de Physique nucléaire : Mr le Pr A. SARAZIN

U.E.R de Mécanique : Mr le Pr J. MATHIEU

Observatoire de LYON : Mr le Pr J.H BIGAY

I.U.T 1 : Mr le Pr B. POUYET

I.U.T 2 : Mr J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M

à mes parents

à ma femme

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Technologie des Surfaces de l'Ecole Centrale de Lyon.

Je tiens à exprimer à Monsieur P. COMPARAT directeur de l'école, toute ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son établissement.

Que Monsieur J.M. GEORGES qui dirige le laboratoire de Technologie des Surfaces, trouve ici l'expression de ma très vive et très sincère reconnaissance, pour les conseils et l'attention qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je désire témoigner de ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur J. GERMAIN, directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, qui a bien voulu s'intèresser à mon travail de Recherche et accepter la présidence de mon jury.

Monsieur le Professeur R. DEFAY de l'Université libre de Bruxelles, dont les ouvrages ont été, au cours de ce travail, de précieux outils, m'a fait le très grand honneur d'examiner ce mémoire. La spontanéité avec laquelle il a accepté de venir participer au jury m'a profondément touché. Je tiens à lui exprimer mes remerciements les plus vifs et les plus sincères.

C'est un très grand plaisir pour moi d'avoir au sein de ce jury Monsieur L. LE BLAN Président du Club Français de Tribologie. Au cours des très nombreuses journées qu'il a consacré à mon travail, il m'a fait bénéficier de sa grande expérience, et son enthousiasme scientifique généreux a été pour moi un encouragement constant. Je le remercie sincèrement pour son grand dévouement.

Ma très vive gratitude va à Monsieur J.J. CAUBET Président Directeur Général du Centre Stéphanois de Recherches "Hydromécanique et frottement", et à Monsieur le Professeur J. TOUSSET qui dirige le laboratoire de Chimie de l'Institut de Physique Nucléaire. Tous deux m'ont fait le grand honneur de s'intèresser à mon travail et de faire partie de mon jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur P. RICOL qui s'est assigné le fastidieux travail consistant à rendre ce texte plus académique.

Les remarques que m'ont fait sur le manuscrit , Madame le Professeur M. DUPEYRAT de la faculté de Paris et Monsieur SANFELD de l'Université libre de Bruxelles m'ont été particulièrement utiles. Qu'ils soient assurés de ma vive reconnaissance.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur le Professeur J. GUASTALLA directeur du C.N.R.S. de Physico-chimie de Montpellier, pour l'abondant courrier scientifique que nous avons échangé.

Enfin, il m'est particulièrement agréable de remercier tous mes camarades de laboratoire, pour la collaboration précieuse dont ils m'ont constamment fait bénéficier, et pour le climat d'amitié qu'ils ont su créer. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma cordiale sympathie.

En tant que membre du Laboratoire de Technologie des Surfaces, je tiens à remercier la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique, et la Direction de Recherche de Moyens d'Essais pour l'aide financière et la confiance qu'elles nous ont accordées tout au long de ces études.

SOMMAIRE

- Introduction générale. p. 1
- Analyse bibliographique de la lubrification limite. p. 4
- Quelques aspects de la lubrification limite. p. 23
- Dépôts de films monomoléculaires sur les surfaces solides. Analyse bibliographique critique. p. 44
- Techniques expérimentales pour l'étude des films monomoléculaires adsorbés sur un substrat. p. 56
- Contribution à l'étudé du mouillage. Analyse d'une méthode de mesure. p. 73
- Influence de la vapeur d'eau sur un film monomoléculaire d'acide stéarique. p. 82
- Principe d'un nouveau type de lubrification:la portance des gouttes. p. 86
- Comportement d'un liquide sur un cylindre en rotation. p. 90
- Etude théorique du mouillage. p. 95
- Conclusion générale. p. 231

INTRODUCTION GENERALE

Les mécaniciens sont très souvent amenés, lors de la conception d'ensembles, à mettre en mouvement relatif des pièces en contact, plus ou moins chargées entre elles. Nous citerons par exemple les couples suivants : axe-palier, segment-chemise, glissières de table de machine outil. Pour le rendement des mécanismes, il est nécessaire de réduire les frottements entre les pièces en contact.
Pour la longévité des mécanismes, il est nécessaire de diminuer ou de supprimer l'usure des pièces en contact.

LA LUBRIFICATION, qui répond à cette double préoccupation, consiste généralement à interposer entre les pièces frottantes, un composé qui se présente le plus souvent à l'état liquide mais qui peut également être, solide ou gazeux, c'est le LUBRIFIANT. Il peut être un corps chimique pur, ou un mélange plus ou moins complexe. La lubrification solide fait intervenir des composés solides, qui empêchent l'adhésion des pièces frottantes. Les plus efficaces d'entre eux sont hexagonaux, et, après cisaillement, les lamelles de ces composés glissent facilement les unes sur les autres. On utilise fréquemment à cet effet le graphite ou le bisulfure de molybdène.
La lubrification fluide (liquide ou gazeuse), met en jeu d'autres processus : Pour deux pièces de géométrie donnée, en contact sous une charge donnée, la mécanique des fluides permet de montrer qu'il y a établissement d'un film de lubrifiant entre les pièces. L'épaisseur de ce film, calculable à l'aide des équations de Reynolds (si le régime est laminaire) est d'autant plus grande que la vitesse relative des pièces est grande. Lorsque son épaisseur est supérieure à la hauteur des aspérités des pièces en présence, il n'y a pas de contact solide-solide : on dit que le mécanisme fonctionne en régime de lubrification hydrodynamique. Les coefficients de frottement sont alors faibles (ordre de grandeur μ = 0,001 à 0,01) et l'usure des pièces est peu importante ou nulle. Lorsque la vitesse relative des pièces est assez faible (ce qui arrive en particulier lors des mises en marche et en arrêt de tous les mécanismes) l'épaisseur du film lubrifiant calculée par les équations de Reynolds n'a plus aucun sens, car elle est alors inférieure à la hauteur des aspérités des pièces. On dit alors que l'on se trouve en régime de LUBRIFICATION LIMITE ; les aspérités des pièces sont en contact et le coefficient de frottement est plus élevé (ordre de grandeur 0,1 à 0,5). L'usure peut être importante.
Les mécanismes des processus intervenant en lubrification limite sont complexes et ne sont pas parfaitement maitrisés à l'heure actuelle.

Au laboratoire, nous avons abordé l'étude de la lubrification limite par une analyse bibliographique critique (contrat D.G.R.S.T. du 1/10/70 au 30/9/72). Ce travail est résumé par le texte "ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE DE LA LUBRIFICATION LIMITE", dans lequel nous avons essayé de dégager les idées essentielles des travaux cités dans la littérature. Il ressort en particulier de ce travail, que les molécules du lubrifiant adsorbées sur les surfaces solides, jouent un rôle très important, en régime de lubrification limite. Pour étudier ce rôle de nombreux auteurs ont étudié le frottement de surfaces solides recouvertes de couches monomoléculaires de lubrifiant. Malheureusement, les résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs, présentent une dispersion très importante. Au cours du travail expérimental effectué au laboratoire, nous avons cherché à déterminer les principaux

paramètres responsables de cette dipersion. Les conclusions du texte "QUELQUES ASPECTS DE LA LUBRIFICATION LIMITE" montrent que ces paramètres sont multiples et qu'il y a lieu, en particulier, de réaliser un nettoyage efficace, et de maîtriser les conditions intervenant pour le dépôt du film.
Nous avons ainsi été conduits à étudier d'un point de vue bibliographique et expérimental, le dépôt des films monomoléculaires sur les surfaces solides. Dans le texte intitulé "DEPOT DE FILMS MONOMOLECULAIRES SUR LES SURFACES SOLIDES, ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE" le nettoyage des surfaces solides et les différents procédés de dépôt sont décrits et analysés.
Le texte "TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DES FILMS MONOMOLECULAIRES ADSORBES SUR UN SUBSTRAT" donne un aperçu des méthodes utilisables pour procéder à l'étude de tels films. Nous avons développé au laboratoire celle dite du "mouillage". Elle consiste à observer le comportement d'un liquide témoin vis à vis de la surface à étudier. Le texte "CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MOUILLAGE. ANALYSE D'UNE METHODE DE MESURE" décrit la technique que nous avons mise au point. Cette technique nous a permis de sélectionner les gammes de nettoyage les plus efficaces et de contrôler les dépôts des couches monomoléculaires volontairement déposées sur les surfaces solides, avant leur étude en frottement. Notons que la technique du mouillage ne se limite pas à une mission de contrôle, car elle nous a permis, combinée à la technique des radiotraceurs, d'être en mesure d'affirmer que les pores existant entre les molécules d'un film monomoléculaire adsorbé sur une surface solide, pouvaient se gorger d'eau. Ce résultat constitue en effet la conclusion du texte "INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU SUR UN FILM MONOMOLECULAIRE D'ACIDE STEARIQUE".
Les phénomènes de mouillage n'interviennent pas en lubrification, uniquement en tant que moyens d'étude des films lubrifiants. On sait d'ailleurs que les huiles commerciales contiennent des additifs appelés "agents mouillants" et dont le rôle est d'abaisser la tension superficielle du lubrifiant ; au lieu de se rassembler en gouttes distinctes sur la surface, (comme le feraient des gouttes d'eau sur un pare-brise, au début d'une averse), l'huile s'étale et peut être présente en tout point de la surface à lubrifier. Le texte "PRINCIPE D'UN NOUVEAU TYPE DE LUBRIFICATION : LA PORTANCE PAR GOUTTE" montre que des résultats sensationnels peuvent être obtenus en interposant, entre les pièces solides frottantes, un liquide de tension superficielle très élevée, faisant ainsi intervenir des processus de non-mouillage. En conséquence, l'auteur ne serait pas surpris de voir utiliser pour certains mécanismes un nouveau lubrifiant : le mercure.

Le texte "COMPORTEMENT D'UN LIQUIDE SUR UN CYLINDRE EN ROTATION" constitue un autre aspect de l'intervention des phénomènes de mouillage dans la lubrification et permet d'expliquer la lubrification par "brouillards d'huile" : sur un cylindre en rotation (ce pourrait être une roue d'engrenage), un liquide se présente sous la forme de gouttes distinctes, immobiles par rapport au cylindre. La taille moyenne de ces gouttes diminue, lorsque la vitesse de rotation du cylindre augmente. Ainsi, pour chaque vitesse de rotation du cylindre il existe une masse critique représentant la masse maximale d'une goutte se trouvant sur le cylindre. Des gouttes de masse plus faible projetées sur le cylindre s'y trouveraient en position stable. Des gouttes plus importantes seraient immédiatement éjectées, et ne laisseraient sur la pièce en rotation qu'une faible proportion de l'huile projetée.

Au cours de ces différents travaux nous avons mis en évidence le rôle important que jouent les PHENOMENES DE MOUILLAGE, DANS LES PROCESSUS DE LUBRIFICATION. Afin d'interpréter les différents résultats obtenus au cours de ces études, nous avons été conduits à étudier d'un point de vue théorique, le mouillage. Nous nous sommes aperçus que, bien souvent, les théories existantes ne nous permettaient pas de comprendre les phénomènes observés. "L'ETUDE THEORIQUE DU MOUILLAGE" qui constitue la dernière et la plus importante partie de ce texte donnera sans doute au lecteur l'impression de constituer

un manuel de cours. Le caractère livresque de cette partie a justement été recher
par l'auteur. Il est à noter que cette étude théorique peut être considérée
comme révolutionnaire par le fait qu'elle remet en cause des notions généralement
acceptées par la plupart des spécialistes. Elle ne prétend pas tout expliquer,
ni avoir un caractére définitif. L'auteur souhaite simplement que son travail
fasse progresser la compréhension des phénomènes de mouillage, comme l'ont
fait progresser les théories critiquées dans ce texte.
Ce texte ne constitue que l'ébauche d'un ouvrage publiable, et toute critique
- acceuillie d'ailleurs avec reconnaissance - ne pourrait que lui être
bénéfique.

ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE DE LA LUBRIFICATION LIMITE

par J.M. GEORGES J. CHAPPUIS M. JACQUET

Compte rendu de contrat DGRST n° : 71 7 2634

du 1/10/70 au 30/9/72

Ce texte sera l'objet d'une conférence au congrès International de chronométrie

à STUTTGART 16-21 septembre 74

I - INTRODUCTION

1°) Essai de définition

Une lubrification est dite limite lorsque les pièces solides frottantes sont séparées par un film de lubrifiant dont l'épaisseur moyenne est plus petite que la hauteur des aspérités des pièces [1].
Lors de la lubrification limite, les films ont des propriétés qui dépendent plus des phénomènes de surface que les propriétés massiques du lubrifiant telles que la viscosité. En particulier, les couches de molécules adsorbées sur les pièces jouent un rôle très important [2].

2°) Intérêt des études sur la lubrification limite

Les études de la lubrification limite présentent un grand intérêt essentiellement pour deux raisons :

a) Domaine varié d'applications industrielles
La fiabilité de mécanismes lubrifiés est assurée par lubrification limite chaque fois que la vitesse relative des pièces frottantes est trop faible pour qu'il y ait un film liquide d'origine hydrodynamique. C'est le cas des mécanismes à faible vitesse et également des organes réputés à grande vitesse mais comportant des pièces en mouvement alternatif (par exemple le contact segment chemise dans un moteur à pistons).
Lorsque la quantité de lubrifiant dans le contact est très faible, il peut également y avoir lubrification limite (cas des glissières de machines outils, frottement du copeau sur un outil de coupe).
Dans tous ces cas, des contacts directs entre les solides peuvent exister et entraîner une usure notable des pièces mécaniques.
L'efficacité du lubrifiant se mesurera par sa faculté de diminuer le coefficient de frottement mais aussi l'usure des pièces antagonistes.
Grâce à des essais comparatifs effectués en conditions de lubrification limite sur un tribomètre 4 billes FEIN [3] montre qu'en utilisant différents lubrifiants, le coefficient de frottement varie dans le rapport de 1 à 6 et le taux d'usure (perte de poids d'un solide par unité de longueur parcourue) dans le rapport de 1 à 10.000.000. (tableau I).

b) Intérêt scientifique
Pour être menées à bien, les études de lubrification limite doivent faire appel à différentes disciplines : mécanique, physico-chimie, physique du solide. A chacune d'entre elles, elles posent le problème de la surface, région frontière mal connue. La contribution de chacune de ces sciences devrait permettre une avance dans le domaine de la connaissance des surfaces. Les retombées seraient importantes pour toutes ces disciplines à un moment où se pose de façon de plus en plus nette le problème de la discontinuité de la matière.

3°) But de l'étude

Grâce à une étude bibliographique aussi complète que possible, nous avons essayé de répondre aux questions suivantes :
Comment tester un lubrifiant limite ?
Quels sont les principales difficultés de ces études ?
Quels sont les paramètres qui ont une influence sur la lubrification limite ?
L'étude nous a conduit à aborder les problèmes de lubrification limite sous trois aspects qui seront successivement évoqués : aspect tribologique, aspect mécanique, aspect physico-chimie.

Lubrifiant	Taux d'usure	Coefficient de frottement
Argon sec	1	0,5
Air sec	10^{-1}	0,4
Paraffine C8	10^{-3}	0,3
Paraffine C30	10^{-5}	0,12
Huile aromatique	10^{-6}	0,06
Acide gras C18 dans C30 paraffine	10^{-7}	0,08

D'après Fein [2]

Acier 100C6
Machine 4 billes

V = 50 cm/s
pm = 1000 N/mm^2

Tableau I

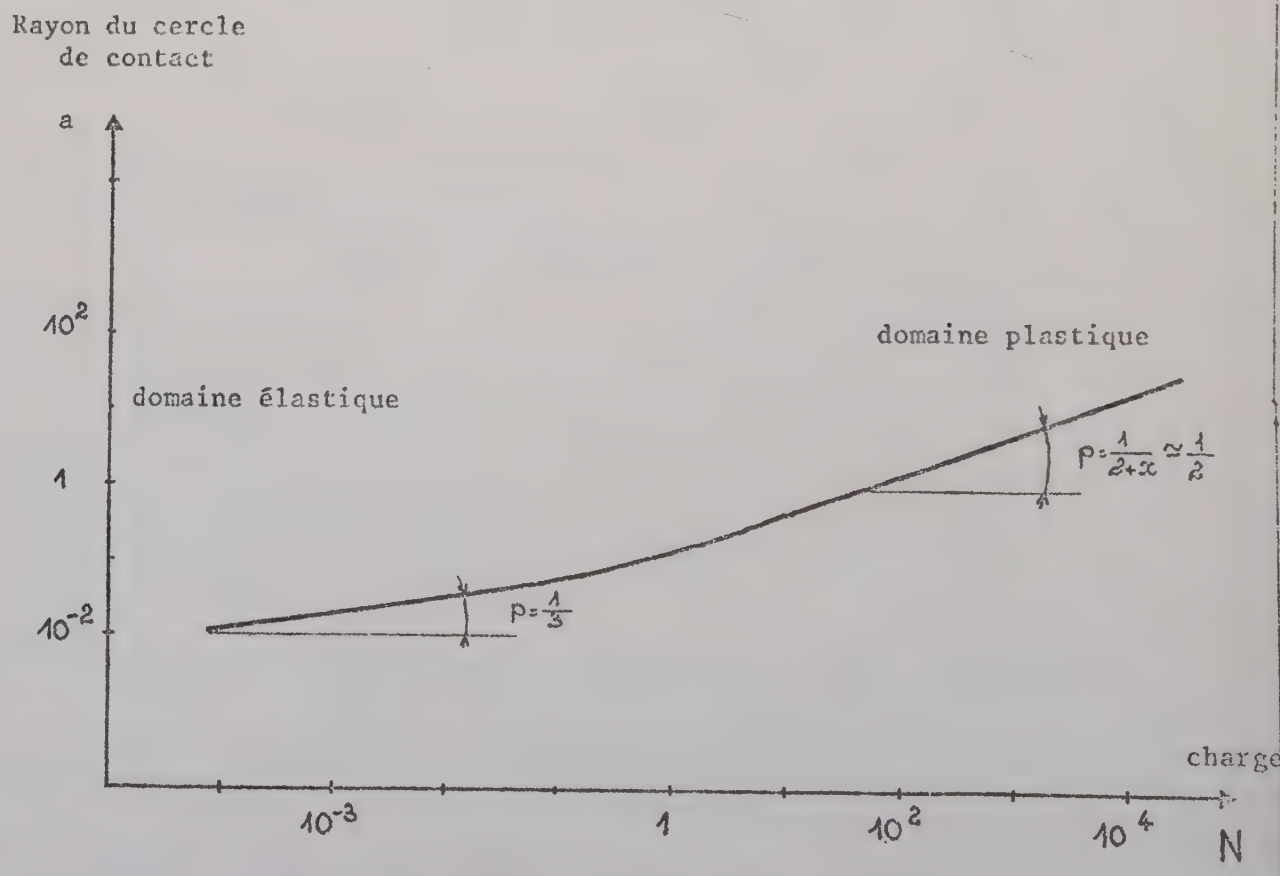


Figure 1

II - ASPECT TRIBOLOGIQUE

Dans cette partie vont être étudiés les différents paramètres à mettre en oeuvre pour étudier un problème de lubrification limite à savoir :
- Choix du type de contact.
- Choix du mode de dépôt du lubrifiant.
- Choix d'une méthodologie d'essais.

1°) Choix du contact

Il faut un contact pour lequel l'aire apparente de contact soit facilement mesurable et calculable ; c'est pourquoi la plupart des recherches effectuées sur la lubrification limite [4] ont été réalisés grâce au contact d'une bille ou d'un frotteur à extrémité hémisphérique sur un plan.
D'autre part, les études fondamentales du contact utilisent en première approche les lois de la résistance des matériaux appliquées au contact statique d'une bille sur un plan, la force appliquée étant normale. La théorie hertzienne [5] permet alors d'évaluer les caractéristiques géométriques du contact dans le cas de corps polis et élastiques et les théories de la dureté BRINNEL [6] lorsque le contact est plastique. De sorte que pratiquement, et en extrapolant entre ces deux domaines, il est possible d'évaluer les dimensions de l'aire apparente de contact et de la pression moyenne pour toutes les charges.
Le rayon du cercle apparent de contact peut être calculé ou mesuré en fonction de la charge (figure 1).

2°) Choix du mode de dépôt de lubrifiant

Pour être en régime de lubrification limite, il est possible de mettre un excès de lubrifiant à condition d'être à vitesse suffisamment lente, ou bien de déposer des couches monomoléculaires.

a) Vitesse limite en présence d'un excès de lubrifiant
Lorsque la vitesse de glissement est élevée il est possible d'obtenir une lubrification hydrodynamique. Plus l'épaisseur du film diminue plus cet effet se complique et on peut avoir régime élastohydrodynamique. Récemment ARCHARD et KIRK [7] ont montré que l'épaisseur h du film élastohydrodynamique dans les conditions de contact bille-plan était donnée par :

$$h = C(\alpha_1 Z_o U)^{0,55} R^{0,62}$$

où C est une constante.
Z_o la viscosité du fluide.
α le coefficient de viscosité dépendant de la pression.
U la vitesse de glissement.
R le rayon de la bille.

On constate que cette épaisseur varie avec le rayon de la bille et la viscosité, et que si on veut être sûr d'être en régime limite, la vitesse de glissement doit être faible. L'application numérique montre qu'une vitesse de l'ordre de quelques mm/s remplit cette condition dans le cas d'une bille de ≈ 10 mm de diamètre et d'un lubrifiant peu visqueux (≈ 10 à 100 cp).
C'est pourquoi les essais sont généralement pratiqués avec des vitesses très lentes de quelques mm/s.

b) Etude des monocouches
La lubrification ultime d'un interface solide-solide est réalisée par une monocouche de molécules adsorbées. Une telle couche diminue le dommage des surfaces [8]. En effet les efforts combinés peuvent être assez élevés pour engendrer une déformation plastique des

substrats [9] sans rompre le film. Les conditions pour lesquelles une monocouche se rompt, les paramètres qui influent sur la liaison de cette monocouche avec le substrat ont une grande importance sur les résultats en frottement.

3°) Méthodologie des essais

Du point de vue tribologique les essais peuvent se décomposer en deux classes comme le montre le tableau II.

- Les essais statiques : le frotteur hémisphérique B est appliqué sur le plan C avec une charge normale W. L'ensemble est statique. On applique une force tangentielle T donnée ou variable dans le temps, et on mesure les microdéplacements du frotteur. Ces mesures sont très délicates mais permettent d'évaluer la tenue des films en cisaillement, lorsque l'aire réelle de contact peut être évaluée.
- Les essais dynamiques : les variables peuvent être la charge ou la température et dans certains cas la vitesse, la raideur du système de mesure du coefficient de frottement, ou l'environnement.

Deux cas sont à distinguer :

a) le pion effectue un seul passage sur la piste.

b) le pion effectue n passages sur la piste.

III - ASPECT MECANIQUE

L'étude des films lubrifiants limites posent deux problèmes de grande importance pratique.

- Quel sera le coefficient de frottement ?
- Quelle sera la stabilité mécanique du film ?

1°) Coefficient de frottement

Il est défini par la relation [10] $\mu = \frac{TS}{W}$

où T est la contrainte de cisaillement du film.

S l'aire réelle de contact.

W la charge normale appliquée.

Nous sommes donc conduit à considérer l'aire réelle de contact et les caractéristiques en cisaillement des films.

a) Aire réelle de contact

Considérons le contact d'une bille très dure, polie, appliquée statiquement sur un plan rugueux, avec une charge importante (par exemple un plan en acier doux, une bille de diamètre 10 mm, une charge de 2500 N).

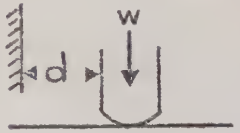
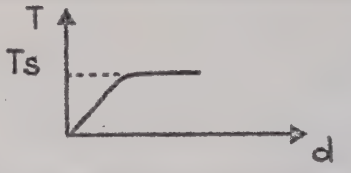
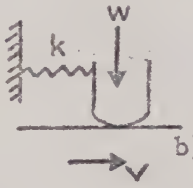
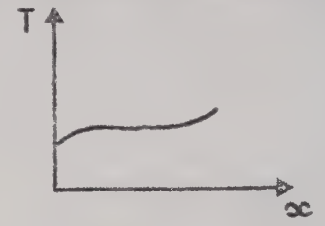
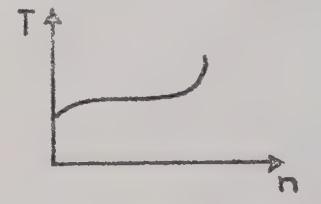
Il est possible de montrer [11] qu'au fond de l'empreinte plastique la rugosité de la surface d'acier n'a pas disparu. Ceci nous conduit à distinguer comme le montre la figure 2, l'aire apparente de contact, l'aire nominale et l'aire réelle.

La lubrification limite intéresse une aire de très petite dimension et très divisée, il serait donc important de connaître les caractéristiques mécaniques des aspérités et d'utiliser des modèles atomiques.

b) Cisaillement

BAILEY et COURTNEY PRATT [12] utilisent des lames de mica obtenues par clivage. Ils les courbent en forme de cylindre, et les placent sur un montage leur permettant d'obtenir un contact cylindre sur cylindre avec les axes à angle droit.

Les faces intérieures sont argentées de telle sorte que la zône de contact peut être examinée optiquement à l'aide d'un interféromètre à reflexions multiples à lumière transmise (TOLANSKY) [13]. La sensibilité de ce dispositif est de l'ordre de quelques angströms.

	Schéma	Variables	Mesures	Allure des résultats directs	Ce que l'on en tire
1 - Statique		W θ	T d (R)		$\rightarrow \mu s = \frac{Ts}{W}$ $\sigma = \frac{Ts}{A}$ A : aire de contact évaluée.
2 - Dynamique		a) W ou W (x) ou θ (x) 1 passage K v environnement	T (R) transfert		$\rightarrow \begin{cases} \mu d = f(X) \\ \mu = f(W) \\ \mu = f(T) \end{cases}$
		b) W ou θ n passages K v environnement	T (R) transfert		pour n fixé $\mu = f(W)$, T fixe $\mu = f(T)$, W fixe

Essais faits pour une géométrie donnée
un état de surface donné
une préparation de surface donnée
un dépôt de film donné
une machine d'essai donnée

Mesures possibles
. force tangentielle.
. Résistance de contact électrique.
. Observation microscopique des traces.
. Autoradiographie - (transferts).

Tableau II

W : charge normale.
θ : température.
K : raideur du système de mesure.
v : vitesse relative du frotteur et du plan.

T : force tangentielle.
R : résistance électrique de contact.
ox : axe des déplacements.

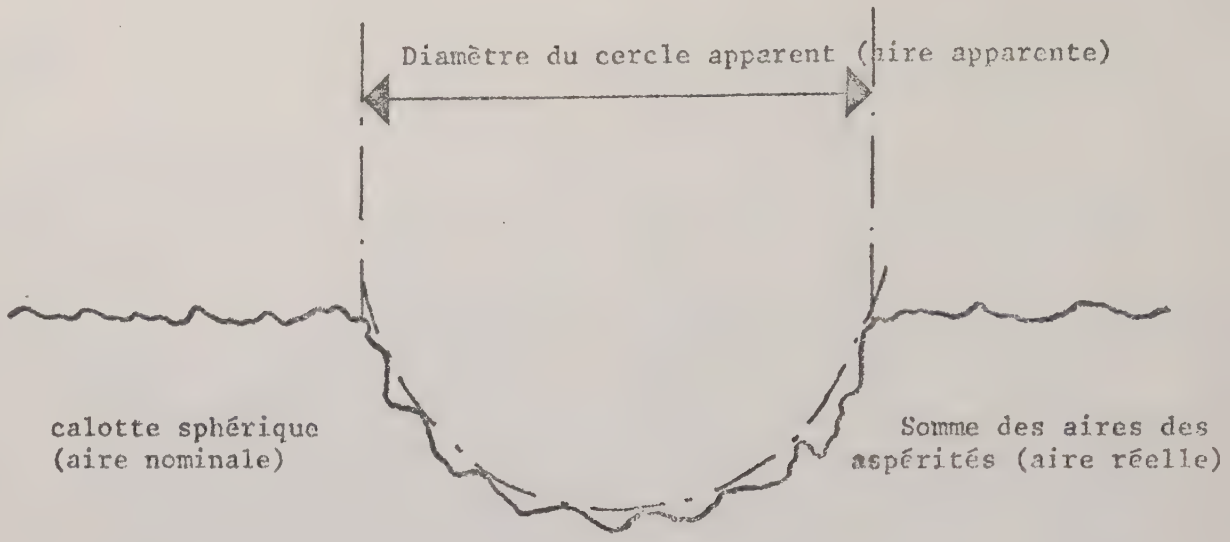


Figure 2

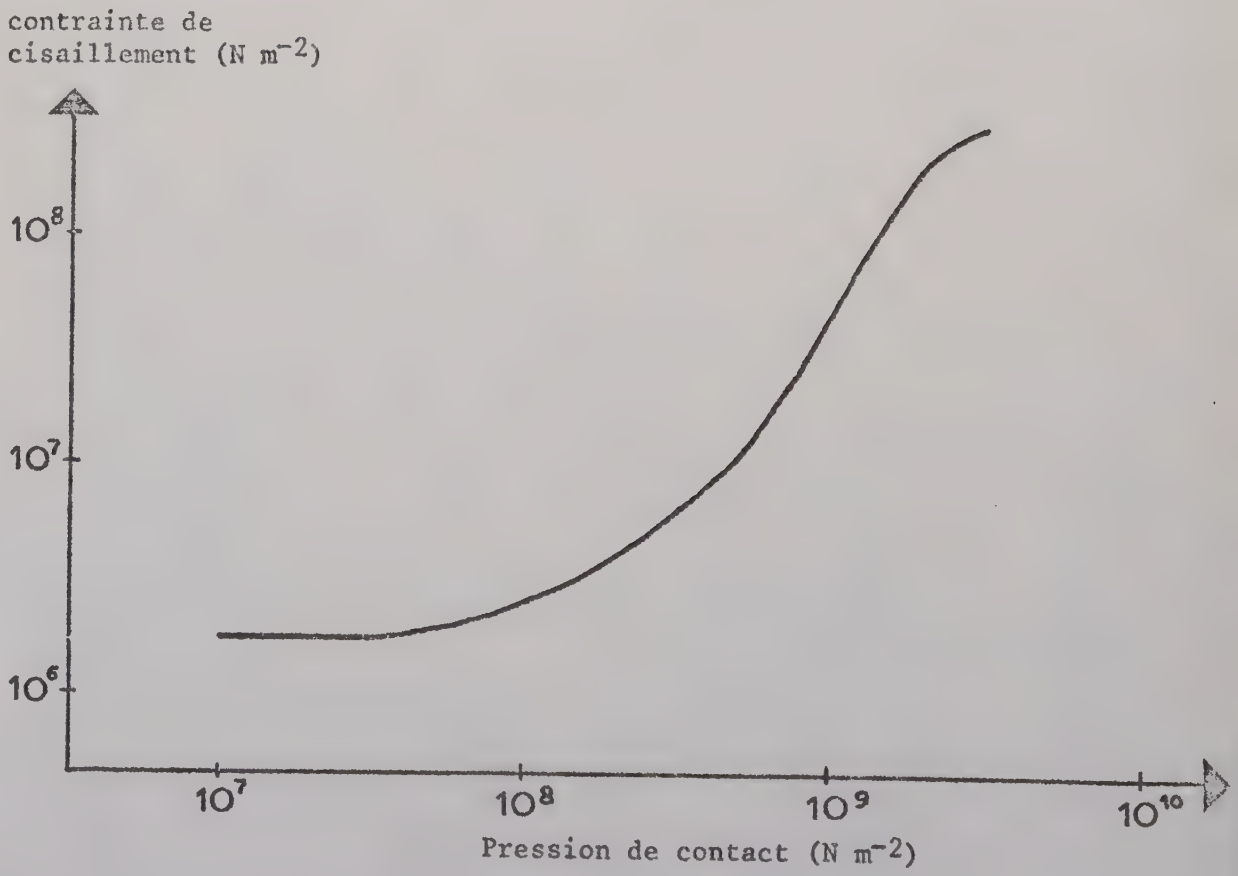


Figure 3
(d'après SCRUTTON)

Les surfaces sont recouvertes d'un film monomoléculaire de stéarate de calcium (méthode de LANGMUIR) d'épaisseur 25 Å. Lorsque les pièces sont en contact l'épaisseur mesurée de l'interface est de l'ordre de 45 Å ce qui correspond à peu près à la hauteur d'un bifilm. Ce résultat est en lui-même très important car il démontre la possibilité de placer l'un contre l'autre deux tapis moléculaires, ce qui justifie dans ce cas particulier le modèle théorique de HARDY [14]. De plus il a été trouvé une bonne proportionnalité entre l'aire de contact circulaire, qui correspond ici compte tenu de l'état de surface à l'aire réelle de contact, et la force tangentielle nécessaire pour entretenir le mouvement. La contrainte de cisaillement moyenne T pour le domaine de pression étudié ($\approx 10^{-1}$ kgf/mm^2), est constante et égale à 0,250 kgf/mm^2. Cette valeur est très faible comparée à la contrainte de cisaillement du contact mica-mica 10 kgf/mm^2.

Récemment SCRUTTON [15] utilisant des frotteurs hémisphériques en verre fondu et des plans de verre très polis recouverts de monocouches de stéarate de calcium a étudié la variation de cette contrainte de cisaillement avec la pression (méthode 2a, tableau II). Pour être sûr d'étudier la contrainte de cisaillement du film, seuls ont été considérés les essais pour lesquels un examen attentif des surfaces au microscope électronique n'a pas montré le dommage sur les surfaces. Comme les surfaces sont très polies, il admet que l'aire réelle de contact est confondue avec l'aire calculée d'après la théorie hertzienne.

Les résultats (figure 3) montrent que lorsque la pression pm est inférieure à 5 kgf/mm^2, pour ce film, la contrainte T est indépendante de la pression. Lorsque pm > 5 kgf/mm^2, T devient proportionnelle à pm. L'interprétation de ces résultats n'est pas encore connue. Certains auteurs [16] admettent qu'il pourrait y avoir une modification de l'orientation des molécules dans l'interface.

Différents essais ont montré, que T varie très peu avec la vitesse et, qu'en général T diminue lorsque la température augmente [17].

2°) Stabilité du film

L'apparition de phénomènes d'usure importants résulte de la rupture du film limite.

Il peut y avoir rupture du film dans deux cas :

- Lorsqu'on augmente la pression moyenne dans l'interface on peut atteindre des pressions réelles pour lesquelles le film sera chassé du sommet des aspérités.
- Lorsqu'on augmente la température, on constate expérimentalement des températures de transition, pour lesquelles la tenue mécanique des films diminue.

a) Rupture du film par augmentation de la pression réelle dans l'interface

La pression réelle dans un contact dépend de la géométrie du contact, de la charge, mais aussi de l'état de surface des pièces en frottement. HIRST et KERRIDGE [18] utilisent un frotteur hémisphérique (Ø 10) et un plan en cuivre, ils suivent la méthode d'essai 2a du tableau II.

Deux séries d'essais sont pratiquées : les premières avec des surfaces polies métallographiquement avec du papier 700 ; les secondes avec du papier 400. Les surfaces sont recouvertes d'une monocouche d'acide stéarique déposée par la méthode de LANGMUIR BLODGETT [19].

Les résultats (figure 4) montrent que l'on peut distinguer trois régions. La région A correspond à un coefficient de frottement à peu

près constant et à un transfert métallique nul. Dans la région B le coefficient de frottement varie entre 0,12 et 0,20, et un transfert métallique est visible aux endroits où le coefficient de frottement atteint des valeurs élevées et très fluctuantes, le transfert est continu.
Le point important est que la charge limite W_L entre les régions A et B dépend fortement de l'état de surface.
700 : W_L = 20 à 30 N 400 : W_L = 5 N
On peut regretter, que ces essais n'aient pas été repris avec des films monomoléculaires déposés par d'autres méthodes [34] car on sait que les films déposés par la méthode de LANGMUIR BLODGETT n'épousent pas toujours la rugosité du métal. Il y a néanmoins là un résultat important qui montre l'importance de la rugosité sur la tenue des films limites.

b) Influence du paramètre température
Tous les auteurs [20] qui ont utilisé des composés solides à l'état pur contenant un groupe polaire et une chaîne hydrocarbonée saturée, en lubrification limite, déposés de quelque manière que ce soit, ont observé deux tempérautres de transition comme le montre la figure 5.
La première température de transition T! correspond à la température de fusion du composé qui se trouve effectivement sur le substrat au moment de l'expérience. Ce peut donc être la température de fusion du produit formé si il y a eu réaction chimique avec le substrat. Pour un composé en masse, température de fusion signifie rupture par agitation thermique de liaisons fortes entre les molécules. Dans le cas d'un film monomoléculaire lié à un substrat par ses groupements polaires, il est raisonnable de penser que cette même température correspond à une rupture des liaisons latérales entre les chaînes hydrocarbonées. Il est normal que ceci conduise à une diminution des propriétés mécaniques du film. La deuxième température de transition, plus difficile à prévoir est en général attribuée à un affaiblissement de la liaison groupement polaire substrat [21].
Les auteurs utilisant des solutions comme lubrifiants (par exemple composé polaire (acide gras) dissout dans un solvant (alcool)) [22], observent des phénomènes beaucoup moins nets.
Les températures de transition observées sont alors variables et semblent dépendre de nombreux facteurs comme par exemple de la rigidité des organes mécaniques de mesure [23].

3°) Conclusion

Ces différents processus mécaniques demandent pour être étudiés, une connaissance approfondie des moyens d'essais.
L'expérience a prouvé qu'il ne suffit pas de préciser le métal, le lubrifiant, le type de contact. Les connaissances sur les phénomènes d'adsorption sont capitales. D'autre part il est regrettable de ne pas voir dans la littérature plus de documents photographiques sur les traces de frottements. En effet lorsqu'on essaie de reproduire les essais cités dans la littérature on est gêné par des artefacts. Voici le cas d'un frotteur hémisphérique en acier 100C6 qui a frotté sur un film que nous croyions monomoléculaire déposé sur une plaque. Nous constatons des amas sur les bords des traces de frottement et nous ne pouvons pas encore dire le rôle joué par ces artefacts dans les essais.
Photo page 13.

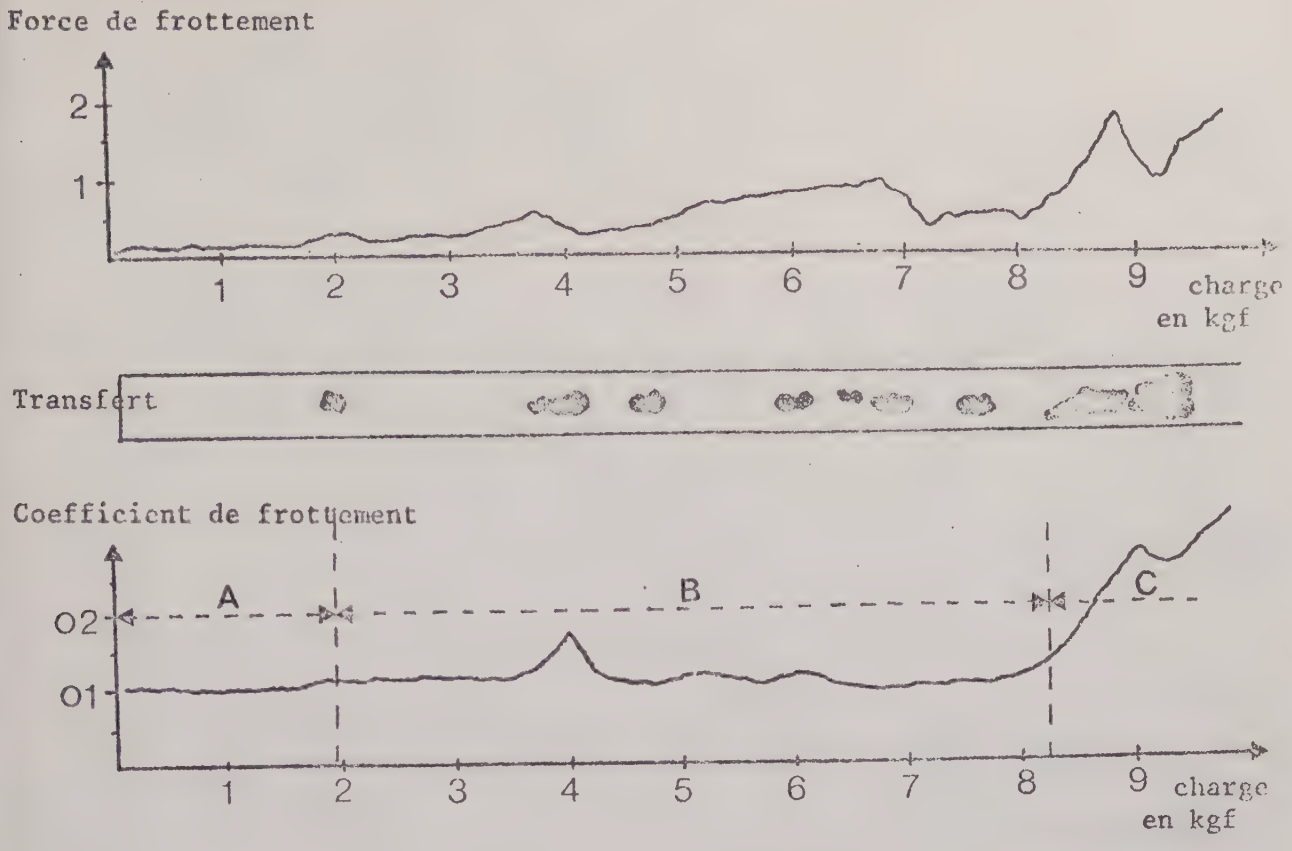


Figure 4

Photographie d'un amas sur le frotteur hémisphérique
X 250

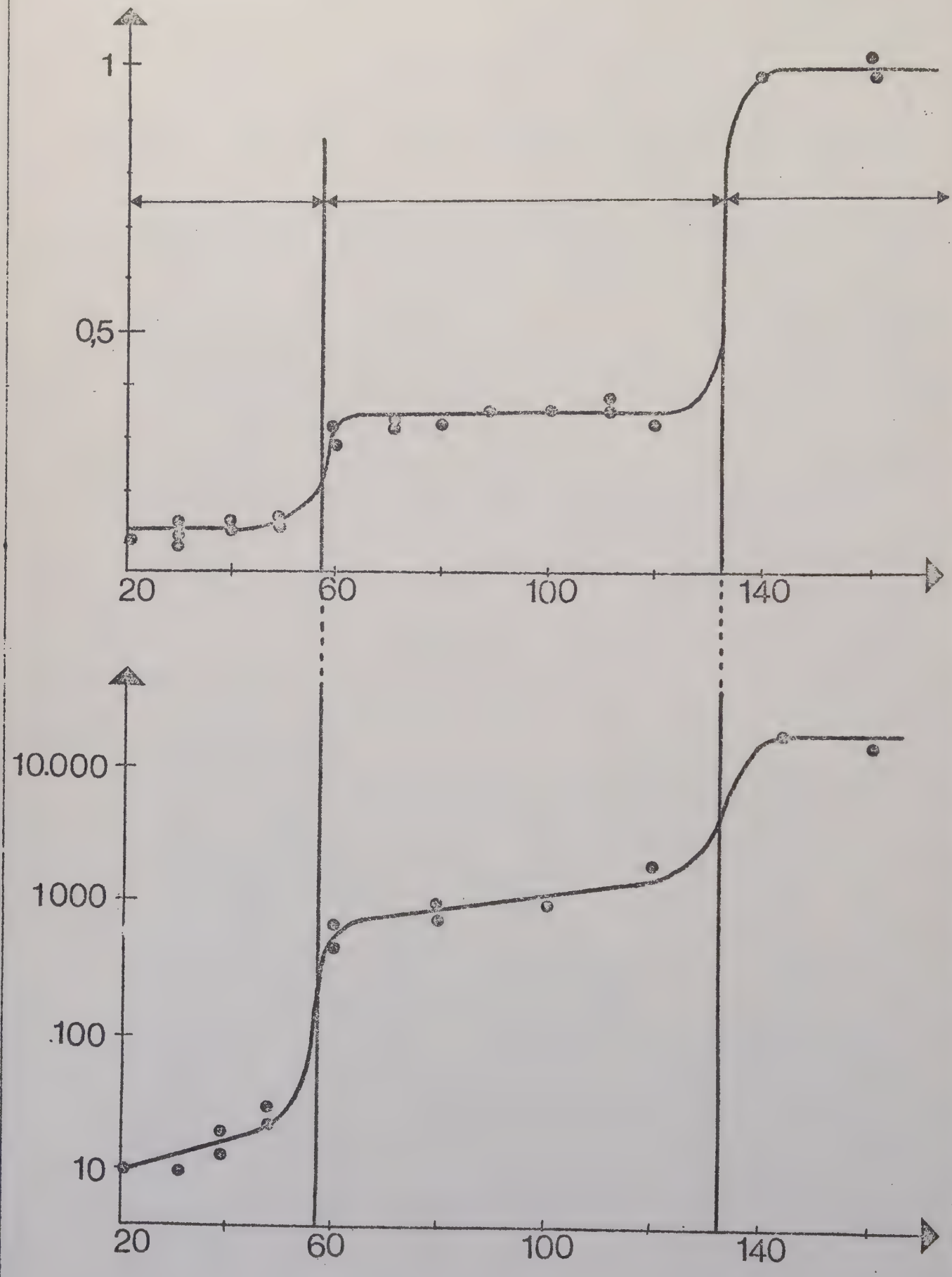


Figure 5

IV - ASPECT PHYSICO-CHIMIQUE DE LA LUBRIFICATION LIMITE

Après un bref rappel sur les phénomènes d'adsorption, leur influence sera étudiée dans le cadre de la lubrification limite.

1°) Adsorption

a) Définition

Quand deux phases non miscibles sont mises en contact, il est possible de montrer expérimentalement, que la concentration d'un des constituants d'une phase est plus grande à l'interface que dans la masse de cette phase. Cette tendance à l'accumulation de surface est appelée adsorption [24].

b) Adsorption physique et chimisorption

Suivant la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène d'adsorption présentera des caractéristiques qui permettent de le classer soit dans la catégorie de l'adsorption physique, soit dans celle de l'adsorption chimique.

Dans le cas de l'adsorption physique, l'adsorbat est lié à la surface par des forces physiques d'attraction (forces de VAN DER WAALS [26], aucun transfert d'électrons ne se produit entre l'adsorbat et l'adsorbant. Au contraire, un lien chimique, donc un transfert d'électrons, existe entre l'adsorbant et l'adsorbat chimisorbé.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer ces deux types d'adsorption sont (voir tableau III).

- La valeur de la chaleur d'adsorption [24, 25].
- La valeur de l'énergie d'activation [24,25].
- Le domaine de température de l'adsorption [24,25].
- La spécificité de la réaction [24,25].
- Le nombre de couches [24,25].

Le mécanisme des phénomènes d'adsorption est schématisé sur la figure 6. L'adsorbat et l'adsorbant sont représentés respectivement par un rectangle et des cercles.

La force de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant est symbolisée par un recouvrement plus ou moins grand d'un cercle par un rectangle.

Si l'atome de substrat lié à la molécule chimisorbée, est extrait du réseau cristallin, nous disons qu'il y a réaction chimique. La nouvelle molécule formée, appelée produit de la réaction, peut soit rester adsorbée sur la surface (cas de la figure 6), soit s'éloigner de cette surface. La littérature nous enseigne que, grossièrement :

- Un film physisorbé est un lubrifiant médiocre [27, 28, 29].
- Un film chimisorbé ou résultant d'une réaction chimique est un bon lubrifiant limite, à condition que les molécules qui le composent soient suffisamment longues [27, 28, 29].

2°) Corrélation entre les propriétés de frottement et l'affinité chimique du solide pour le lubrifiant

Dès 1950, BOWDEN et TABOR [29], considérant le frottement de deux métaux de même nature, signalent qu'il existe une corrélation très nette entre l'affinité chimique du métal pour le lubrifiant et le coefficient de frottement.

Le tableau IV donne des résultats d'essais de frottement, à la température ambiante, entre deux pièces de même métal, dans diverses conditions de lubrification :

a) à sec.

b) Dans une huile paraffinique.

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Attraction physique (forces de VAN DER WAALS) pas d'échange d'électrons.	Liaison chimique (fusion entre les orbitales de l'adsorbat et de l'adsorbant). Echange d'électrons.
Chaleur d'adsorption	Quelques kilocalories par mole.	Plusieurs dizaines de kilocalories par mole.
Energie d'activation	Réaction non activée.	Energie d'activation importante.
Domaine de température	La physisorption se produit à une température proche ou en dessous du point d'ébullition de l'adsorbat à la pression considérée.	La chimisorption est généralement favorisée par une élévation de température.
Spécificité	L'adsorption physique est peu influencée par la nature de la surface, elle est surtout sensible aux conditions de pression et de température.	La chimisorption n'a lieu que si l'adsorbat peut former une liaison chimique avec l'adsorbant.
Nombre de couche	L'adsorption physique est multimoléculaire, une seconde, puis une troisième, etc..., couche adsorbée peuvent recouvrir la première.	La réaction de chimisorption casse lorsque l'adsorbat n'est plus en contact direct avec la surface, par conséquent, la couche est monomoléculaire mais elle peut être recouverte de couches physisorbées.

CARACTERISTIQUES DES REACTIONS DE PHYSISORPTION ET DE CHIMISORPTION

Tableau III

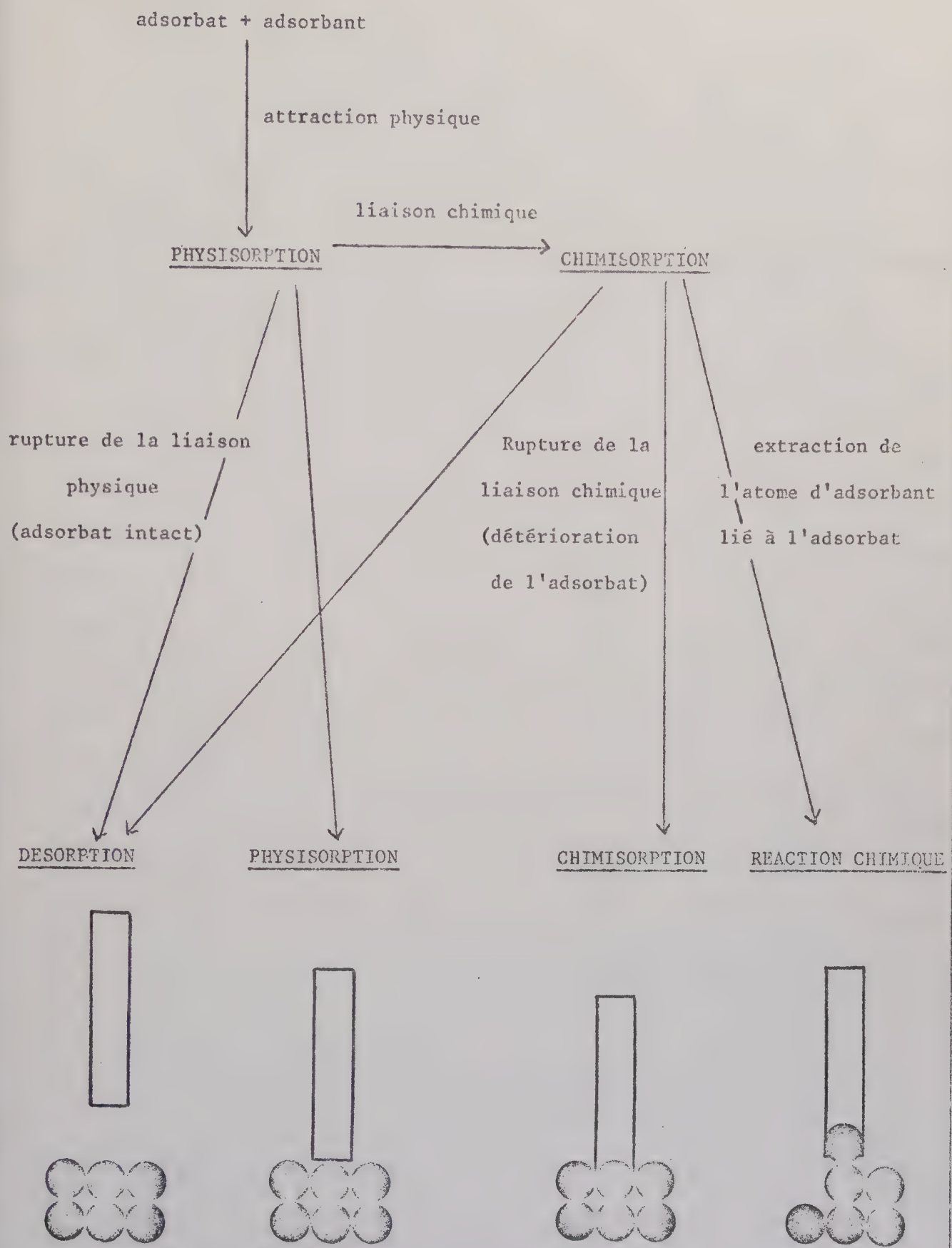


Figure 6 : Mécanisme des phénomènes d'adsorption

METAUX	COEFFICIENT DE FROTTEMENT			ATTAQUE A 150°C PAR ACIDE LAURIQUE
	Propre	Huile paraffinique température ambiante	Huile paraffinique + 1% acide laurique température ambiante	
ZINC	0,6	0,2	0,04	forte
CADMIUM	0,5	0,45	0,05	forte
CUIVRE	1,4	0,3	0,08	forte
MAGNESIUM	0,6	0,5	0,08	trace
FER	1,0	0,3	0,2	trace
PLATINE	1,2	0,28	0,25	nulle
NICKEL	0,7	0,3	0,28	nulle
ALUMINIUM	1,4	0,7	0,3	nulle
CHROME	0,4	0,3	0,3	trace
VERRE	0,9	-	0,4	nulle
ARGENT	1,4	0,8	0,7	nulle

Tableau IV
(d'après BOWDEN et TABOR) 29
Tribomètre "frotteur hémisphérique sur plan"
charge = 4 kg
vitesse = 0,01 cm/s

c) Dans une solution à 1% d'acide laurique dans l'huile paraffinique.
Les pièces sont préparées à l'air et l'essai est effectué sur un tribomètre du type frotteur hémisphérique sur plan (voir paragraphe 2a du tableau II) (charge = 4 kg, vitesse = 0,01 cm/s). Ce même tableau indique la réactivité entre le métal et l'acide laurique.
Il permet de classer grossièrement les métaux en deux catégories :
- Les métaux attaqués par l'acide laurique (Zn, Cd, Cu, Mg) pour lesquels l'addition d'acide laurique dans l'huile paraffinique de lubrification améliore considérablement le coefficient de frottement ($\mu < 0,1$).
- Les métaux non attaqués par l'acide laurique (Fe, Pt, Ni, Al, Cr, Ag) pour lesquels l'addition d'acide laurique dans l'huile paraffinique améliore très peu le coefficient de frottement ($0,2 < \mu < 0,7$).

BOWDEN et TABOR en concluent qu'une condition pour qu'un métal soit efficacement lubrifié par un acide gras, est que ce métal réagisse chimiquement avec l'acide gras.
Ils ont travaillé sur des pièces préparées à l'air, recouvertes d'une couche d'oxyde ; les valeurs numériques rapportées caractérisent donc le frottement limite de surfaces oxydées et hydratées.
Ce travail montre que si l'on considère un mécanisme lubrifié, le choix du métal à une grande importance sur le frottement.
Mais, le choix du métal étant fait, on peut se poser la question suivante : est-il plus facile de lubrifier le métal ou l'oxyde ? Cette question est très importante parce que, la réponse étant faite, on saura s'il faut préserver le mécanisme de l'oxydation ou au contraire l'oxyder volontairement, pour obtenir une lubrification efficace.

3°) Différence de réactivité d'un métal et de son oxyde avec un acide gras

SMITH [30] a montré que le cuivre réduit ne réagit pas avec l'acide stéarique, à température ambiante, résultat qui serait conforme au calcul thermodynamique. Par contre, le cuivre oxydé à l'air est attaqué par l'acide stéarique.
Selon EISCHENS et PLISKIN [31, 32] le lien d'une molécule d'acide butyrique avec le nickel est différent de celui d'une même molécule d'acide avec l'oxyde de nickel. L'analyse des spectres infra-rouge de l'acide adsorbé les amène à penser qu'il y a formation d'un sel à caractère covalent sur le nickel réduit et d'un sel à caractère ionique sur l'oxyde de nickel (figure 7).
De plus le sel covalent (métal-acide gras) est converti en sel ionique (oxyde métallique-acide gras) en présence d'oxygène ou de vapeur d'eau. Donc, la nature de la liaison entre l'acide butyrique et le nickel dépend de l'état initial d'oxydation du métal et de l'environnement. Ce résultat est vraisemblablement valable pour d'autres acides gras et d'autres métaux de réactivité voisine ou supérieure à celle du nickel.
On peut donc se demander si les paramètres, état initial d'oxydation et environnement, ont une influence sur le frottement. L'expérience de ROWE nous permettra de répondre à cette question.

4°) Influence de l'environnement sur les qualités lubrifiantes d'un film d'acide gras

ROWE [33] étudie le frottement d'une bille sur un plan, sous une charge de 10 g, à très faible vitesse, à la température ambiante. Les deux pièces en cuivre pur sont préparées sous vide d'hélium (10^{-6} mm de mercure) en les chauffant par radiofréquence.
Il se propose de montrer l'influence sur le coefficient de frottement :
- D'une adsorption d'acide caproïque $CH_3(CH_2)_4COOH$ sous 2 mm de mercure, à 20°C.

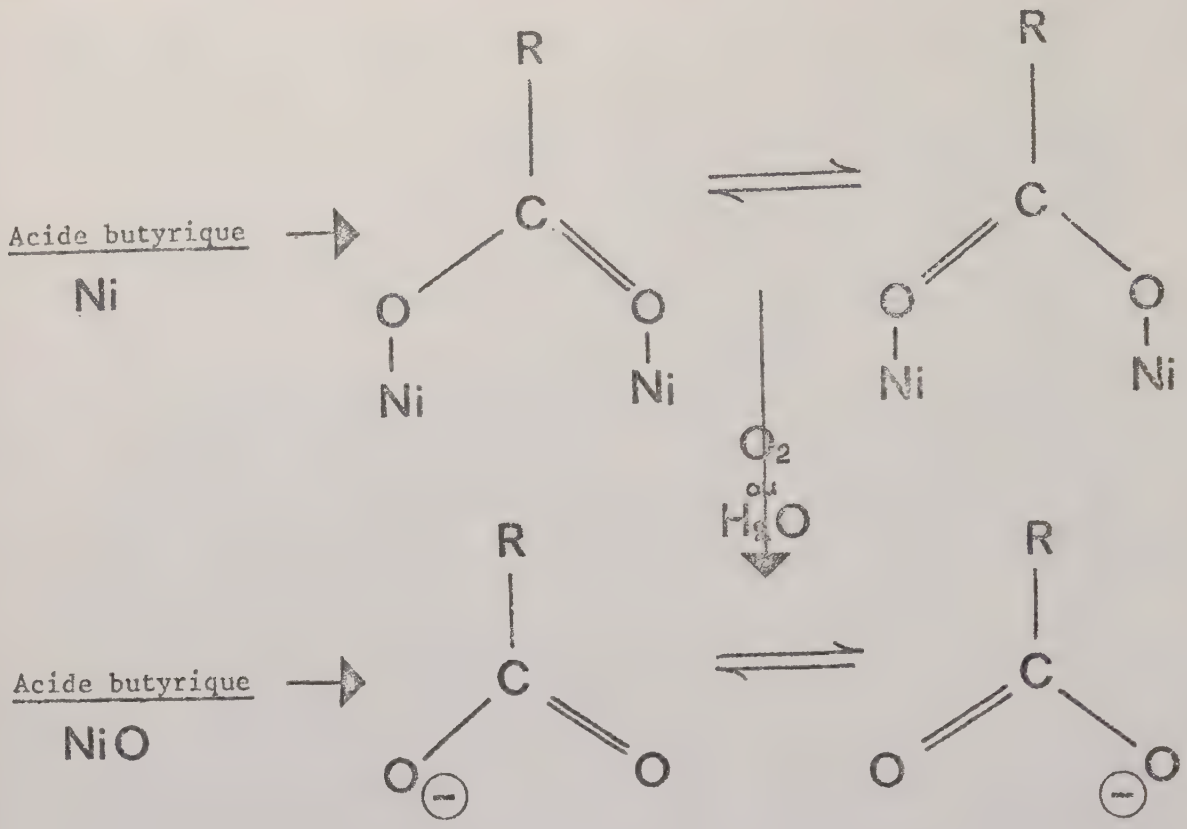


Figure 7
R = $CH_3 - CH_2 - CH_2$

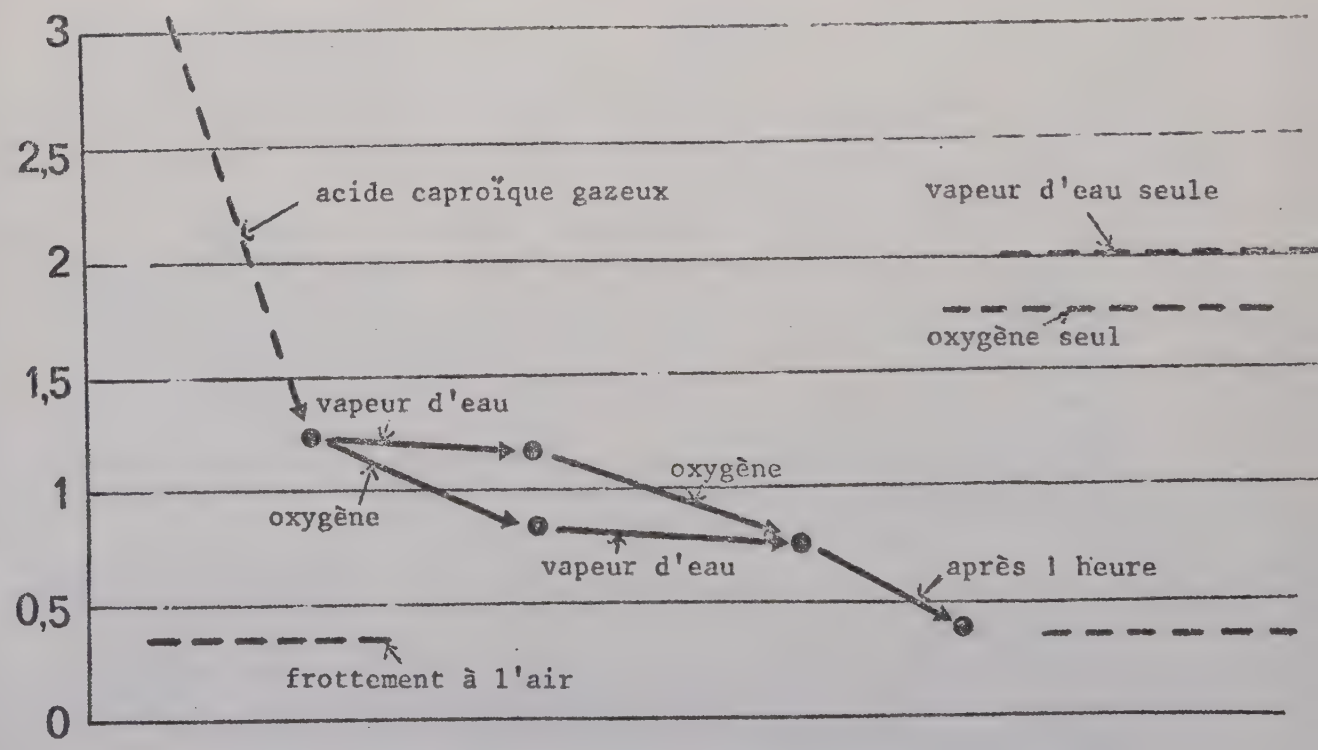


Figure 8
(d'après ROWE)

- D'une adsorption successive d'eau et d'oxygène ou d'oxygène et d'eau.

Les résultats sont représentés sur la figure 8.

a) L'état initial d'oxydation du cuivre a une influence sur le frottement. En effet, le coefficient de frottement vaut 1,2 lorsque l'acide caproïque est adsorbé sur le cuivre sous hélium alors qu'il vaut 0,3 lorsque l'acide est adsorbé sur le cuivre oxydé.

b) L'ambiance d'oxygène et de vapeur d'eau améliore considérablement le le coefficient de frottement des deux pièces en cuivre. Après l'introduction de l'acide caproïque sous hélium, l'addition de vapeur d'eau puis d'oxygène, ou d'oxygène puis de vapeur d'eau entraine une diminution du coefficient de frottement de 1,2 à 0,4. Cette diminution n'est pas instantanée, mais le coefficient de frottement, une heure après l'introduction d'oxygène et d'eau ($\mu = 0,4$) est très voisin de celui de deux pièces en cuivre lubrifiées et frottant à l'air ($\mu = 0,3$).
ROWE précise qu'il a obtenu des résultats analogues avec l'acide laurique $CH_3(CH_2)_{20}\ COOH$. Cette précision est importante, puisque seul les acides gras à longue chaîne (température de fusion supérieure à la température d'utilisation) sont utilisables en lubrification limite (voir influence de la température sur la stabilité du film).

5°) Conclusions

1 - L'oxygène et la vapeur d'eau jouent un rôle important dans le mécanisme de la lubrification limite. De nombreuses expériences montrent qu'il est généralement plus facile de lubrifier un métal recouvert d'une pellicule d'oxyde qu'un métal non oxydé.

2 - La compréhension des phénomènes physico-chimiques de la lubrification limite contribue beaucoup à la compréhension de ses mécanismes. Cette étude physico-chimique nécessite des techniques très fines d'analyses des surfaces, permettant d'atteindre les phénomènes moléculaires. Une présentation de ces techniques est faite dans l'annexe I.

3 - Pour faire des essais de frottement valables de films limites, il faut savoir faire :
- un nettoyage reproductible.
- une lubrification reproductible.
L'annexe II est consacrée à la description d'une technique de contrôle du nettoyage et des films.

V - CONCLUSION GENERALE

La lubrification limite est un domaine important par ses applications, mais encore mal compris du point de vue théorique. Les auteurs ont essayé de dégager les idées essentielles des travaux effectués jusqu'à présent. Cependant beaucoup reste à faire dans ce domaine du point de vue expérimental.
Les études fondamentales actuellement faites dans toutes les disciplines pour lesquelles se posent le problème des surfaces, devraient permettre dans le futur de comprendre les processus qui interviennent en lubrification limite. Il sera alors possible d'analyser les problèmes de lubrification limite sous un angle plus scientifique et d'éliminer un peu de l'empirisme qui règne dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

1 : Boundary lubrication A.S.M.E., 87 (1969).
2 : B.G. RIGHTMIRE, Surface machanics A.S.M.E., 58 (1969).
3 : R. FEIN, Lubrication, 57, 1-12 (1971).
4 : Catalog of friction and wear devices ASLE (1970).
5 : TIMOSHENKO, GOODIER, Theory of elesticity, Mac Graw Hill, 239 (1951).
J. BOUSSINESQ, Application des potentiels, A. Blanchard (1969).
6 : D. TABOR, The hardness of the metals, Oxford Clarendon Press (1951).
R. HOLM, Electric contacts, Springer Berlin (1958).
7 : J.F. ARCHARD, MT. KIRK, Proc. Roy. Soc., A261, 532 (1961).
8 : W.A. ZISMAN, contact angle, Advances in chemistry n° 43 (1952).
9 : Réf. 2 p. 58.
10 : D. TABOR, Surface and colloïd Science, vol. 5, John Wiley (1972).
11 : JBP. WILLIAMSON, RT. HURT, Mécanique Matériau électricité (1) (1972).
12 : AI. BAILEY, JS. COURTNEY PRATT, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A., 227, 500-515 (1955).
13 : S. TOLANSKY Multiple beam interferometry of surfaces and films Dover (1970).
14 : W. HARDY, Collected works of scientific papers, Oxford.
15 : B. SCRUTTON, D. TABOR, RF. WILLIS, Nature, 236, 65 (1972).
16 : Réf. 10 p. 292.
17 : B. SCRUTTON, Ph. D. THESIS, Cambridge (1971).
18 : W. HIRST, M. KERRIDGE, Proc. Roy. Soc., London, A212, 516 (1952).
19 : I. LANGMUIR, Proc. Roy. Soc., London, A940 (1939).
20 : J.A. CHAPMAN, D. TABOR, Proc. Roy. Soc., A242, 96 (1957).
TP. HUGHES, WITTINGHAM, Trans. Faraday Soc., 38, 9-27 (1942).
GREENHILL, Trans. Faraday Soc., n° 45, 631 (1949).
MENTER, TABOR, Proc. Roy. Soc., London, A204, 514 (1951).
T. ISHIKURA, R. NAKAGAWA, Mem. Inst. Sci. Ind. Research, n° 12, 129 (1955).
JJ. FREWING, The influence of temperature on boundary lubrication, Proc. Roy. Soc., London, A181, 23 (1942).
E. RABINOWICZ, D. TABOR, Proc. Roy Soc., London, A208, 455 (1951).
21 : E. RABINOWICZ, Friction and wear of materials, John Wiley and sons, Inc. Noyo 100-120-209.
22 : JJ. FREWING, Proc. Roy. Soc., A182, 270-286 (1944).
23 : W. HIRST, JV. STAFFORD, Tribology group. Mech. Inst. Eng., 186, 179-182 (1972).
24 : DO. HAYWARD, BMW. TRAPNELL, Chimisorption, 2nd edition, Butterworths, London (1964).
25 : J. FRIPPIAT, J. CHAUSSIDON, A. JELLI, Chimie-physique des phénomènes de surface, Masson (1971).
26 : HB. GRAY, Les electrons et la liaison chimique, Ediscience Paris (1969).
27 : FP. BOWDEN, JN. GREGORY, D. TABOR, Nature, London, 156, 57 (1945).
28 : FP. BOWDEN, AC. MOORE, Research, 2, 585 (1949).
29 : FP. BOWDEN, D. TABOR, The friction and lubrication of solids, Part I, Oxford.
30 : MA. SMITH, The journal of physical chemistry, 61, 1025 (1957).
31 : Boundary lubrication Americal Society of mechanical engineers, p. 61-66 (1969).
32 : RP. EISCHENS, WA. PLISKIN, Proceedings of the second international congress on catalysis, Paris, p. 789 (1960).
33 : GW. ROWE, Proceedings of the conference on lubrication and wear Institution of mechanical engineers, London, p. 333 (1957).

- 1 E -

QUELQUES ASPECTS DE LA LUBRIFICATION LIMITE

J.M. GEORGES, J. CHAPPUIS , M. JACQUET

Laboratoire de Technologie Surfaces ECOLE CENTRALE DE LYON

Ce texte a fait l'objet d'une conférence aux "JOURNEES INTERNATIONALES DE TRIBOLOGIE APPLIQUEES A LA MICROMECANIQUE". BESANCON 14-15 Juin 1973.

I Définition de la lubrification limite

Pour réduire au maximum l'usure de pièces frottantes, le meilleur moyen consiste à éviter tout contact solide, en séparant les deux pièces à l'aide d'un film fluide (gazeux, ou le plus souvent liquide). Cette façon d'opérer s'appelle lubrification hydrodynamique. Celle-ci évoque l'idée de mouvement. Il est en effet nécessaire pour avoir les deux pièces solides séparées par un film fluide, qu'elles possèdent une vitesse relative supérieure à une vitesse limite V_L ; V_L dépend surtout de la viscosité du fluide, de la charge entre les pièces en contact et de la géométrie du contact. Si la vitesse relative des deux pièces est inférieure à V_L , le film fluide est si mince que des contacts entre les aspérités opposées des solides sont possibles : le régime de lubrification est alors limite.En fait, bien qu'il puisse y avoir des jonctions métalliques, une partie importante de la charge est supportée par la couche de molécules adsorbées sur la surface.

En régime hydrodynamique, le coefficient de frottement est dû à la viscosité du fluide et est en général très bas ($\mu < 0{,}01$). En lubrification limite, la résistance au frottement est plus élevée ; elle résulte des forces de cisaillement entre les films adsorbés et éventuellement des forces de cisaillement des jonctions métalliques. Lorsque le film adsorbé supporte une partie importante de la charge, la lubrification limite est efficace ($\mu = 0{,}1$). Par contre, si la charge supportée par le film lubrifiant est négligeable, la lubrification est mauvaise ; on dit que l'on a un frottement sec ($\mu > 0{,}5$).

Lorsque l'on définit le régime de lubrification limite (L_L) pour des systèmes mécaniques à vitesse variable, plongés dans un lubrifiant, on trouve qu'il existe un domaine entre le régime de lubrification limite et le régime de lubrification hydrodynamique : la lubrification mixte ;

l'épaisseur du film est suffisante pour que l'on puisse appliquer les lois hydrodynamiques mais des contacts instantanés entre les aspérités des solides se produisent.

Les courbes de Stribeck (fig. 1) sont obtenues expérimentalement pour un arbre tournant dans un palier et donnent la valeur du coefficient de frottement en fonction du nombre de Sommerfeld $\frac{ZN}{p}$ (si Z est la viscosité cinématique du fluide lubrifiant, N la vitesse relative des pièces et p la charge normale moyenne dans le contact). Des courbes de même allure sont obtenues si on porte $\mu = f(N)$ pour un système avec un lubrifiant donné, sous charge donnée et à vitesse variable ou $\mu = f(\frac{1}{p})$ pour un système donné avec un lubrifiant donné, à vitesse donnée et sous charge variable. Sur de telles courbes , apparaissent les trois domaines : lubrification hydrodynamique, mixte et limite.

Les nombreuses définitions de la lubrification limite données depuis un siècle, ne sont pas toutes compatibles, car les limites auxquelles elles se réfèrent sont floues. Sir William HARDY qui fut un des pionniers dans ce genre d'études ne distinguait pas lubrification mixte et lubrification limite ; cette distinction est acceptée aujourd'hui.

Pour fixer les idées, on appelle lubrification limite le régime correspondant au cas de pièces solides frottantes séparées par un film dont l'épaisseur moyenne est plus petite que la hauteur moyenne des aspérités des pièces. Lors d'un contact en lubrification limite, les films de molécules adsorbées sur les pièces auront un rôle très important.

On aura donc lubrification limite en présence d'un excès de lubrifiant lorsque la charge appliquée entre les pièces est importante et la vitesse relative des pièces est faible. C'est le cas de tous les mécanismes fonctionnant normalement en régime hydrodynamique lors des périodes transitoires de mise en marche et d'arrêt.C'est aussi le cas lorsque dans le contact se trouvent des particules solides dont les dimensions sont de l'ordre de l'épaisseur du film fluide hydrodynamique.

On aura également lubrification limite lorsque la couche lubrifiante recouvrant les pièces est extrêmement mince. Cette couche représente alors une ou quelques épaisseurs moléculaires et est respectivement chimisorbée ou physisorbée sur les solides.

C'est le cas de mécanismes ultra précis, possédant des jeux extrêmement faibles ne permettant pas un excès de lubrifiant. Dans de tels cas, on dépose volontairement , et avant le montage, des couches adsorbées sur les pièces et on utilise un autre fluide généralement gazeux pour assurer après la période transitoire le fonctionnement hydrodynamique; c'est le cas des paliers à gaz.

II Schémas actuels de la lubrification limite

Un grand nombre de laboratoires ont déjà participé à des études sur la lubrification limite. Cependant, ils ne se sont pas mis d'accord sur le mécanisme du phénomène. Par exemple :
L'Ecole anglaise du Cavendish Laboratory (BOWDEN et TABOR) (1) interprète souvent les résultats en termes de réaction chimique possible, de contacts métalliques à travers les couches du lubrifiant, de cisaillement plus ou moins aisé des couches.

L'Ecole de ZISMAN (américaine) (2) prend une voie particulière et recherche les relations avec les phénomènes physico-chimiques.

Les Ecoles Russes (DERJAGUIN) (3) considèrent le frottement comme conséquence d'un phénomène d'adhésion et les couches limites comme phases thermodynamiques distinctes ayant une structure et des propriétés propres.

PEBINDER (4) et son équipe insistent sur la sensibilité mécanique du matériau aux couches adsorbées.

KRAGELSKII (5) étudie le duel entre les propriétés moléculaires des surfaces et celles mécaniques.

etc...

Comme le dit AKMATOV (6) , tous ces conflits ne sont pas inconciliables mais correspondent à différents aspects d'un phénomène compliqué et il est très important de ne pas sous-estimer un de ces aspects. Il en résulte néanmoins que, faute de plan d'ensemble et de lignes directrices, les chercheurs ne voient pas toujours le domaine d'application de chaque théorie.

Lorsqu'un mécanisme est plongé dans un lubrifiant composé d'un solvant choisi pour ses caractéristiques de viscosité et d'un soluté, il est admis qu'à chaque instant le soluté s'adsorbe sur la

surface et régénère le film lorsqu'il est détruit. Donc d'une part, le dernier rempart qu'offre un solide comme protection lors du contact est le film adsorbé à sa surface. D'autre part, il existe une compétition entre les conditions d'obtention du film et celles de destruction dans le contact. En conséquence, pour mieux saisir les différents aspects de ces phénomènes, parce que cela correspond aussi à des cas pratiques, nous décrirons des expériences dans lesquelles les films sont d'abord créés puis testés en frottement, sans possibilité de régénération.
Parmi de nombreuses molécules de lubrifiants testés, les acides gras ont l'intérêt de donner des résultats intéressants et d'être relativement simples pour essayer de comprendre les mécanismes.

Bien que mettant l'accent sur l'importance de l'adsorption dans la lubrification limite, nous citerons tout d'abord les modèles tribologiques.

Schémas de HARDY, BOWDEN, TABOR et ADAMSON.

Les expériences initiales de DEVAUX (7) et ensuite celles de LANGMUIR (8) ont montré sans aucune ambiguité que des films d'acide gras ayant la structure "poil de tapis" décrite à la figure 2 peuvent exister sur l'eau. LANGMUIR a montré que ces films formés sur l'eau peuvent être transférés sur les solides.

W.B. HARDY (9) a émis l'hypothèse que les acides gras s'adsorbent directement sur les surfaces solides à partir d'une solution, que cette couche adsorbée est réduite à un film monomoléculaire ordonné, comme l'indique la figure 2. Par la suite, cette hypothèse a été confirmée indirectement par plusieurs expériences.

W.A. ZISMAN (10), H.A. SMITH (11) et d'autres auteurs ont montré qu'effectivement, dans certaines conditions, une surface solide plongée dans une solution d'un composé polaire se recouvre d'une quantité du composé égale à celle nécessaire pour construire une couche selon le modèle de HARDY.

J.J. TRILLAT (12) , W.L. BRAGG (13) et A. MULLER (14) par diffraction de rayons X, puis L.H. GERMER et K.H. STORKS (15) , K.G. BRUMMAGE (16) par diffraction d'électrons démontrent que la couche est orientée.

De sorte que HARDY et beaucoup d'autres auteurs (18) admettent que lorsque l'on a contact entre surfaces polies spéculaires et très parallèles sous faible charge, le contact se fait par l'intermédiaire des poils dessinés à la figure 3.Il est actuellement admis que dans le contact de surfaces rugueuses, les molécules peuvent se coucher (17) ou flamber (6) ou être chassées microlocalement (1).La charge est supportée en partie par le film lubrifiant et en partie par les aspérités solides en contact (figure 4). Puisque le lubrifiant porte une fraction de la charge, son introduction dans le contact diminue l'aire des contacts métalliques. Ces jonctions métalliques sont responsables de l'usure et partiellement de la résistance au mouvement. En conséquence, les molécules polaires diminuent considérablement l'usure et facilitent le mouvement.

L'influence exacte de la rugosité et la pression limite à partir de laquelle de tels phénomènes apparaissent font actuellement l'objet d'études.

Mais pratiquement remarquons bien les points suivants :

- Pour obtenir des résultats reproductibles sur les films, il y a toujours lieu d'utiliser des surfaces accommodées ou mutuellement rodées.
  Si les surfaces ne sont pas rodées, comme on vient de le rappeler brièvement, le film joue certes un rôle non négligeable mais difficilement explicable.
- Le rodage d'un contact ne se réalise pas forcément avec le même type de film que ceux employés lorsque ces surfaces le sont, car il sera en plus demandé au lubrifiant de dissoudre ou d'évacuer les produits solides résultants d'un polissage.

III Influence des conditions d'adsorption sur les propriétés lubrifiantes

A l'aide de quelques expériences, montrons que de très faibles couches suffisent à modifier les propriétés de frottement du contact.

Un tribomètre représenté à la figure 5 est utilisé ; son principe de fonctionnement est identique à ceux décrits dans la littérature (19) ; un pion hémisphérique frotte sur un disque. La charge d'application est 50 gf, ce qui correspond à une pression hertzienne

- 6 E -

oyenne de 25 Kgf/mm^2 (contact macroscopique élastique) ; la vitesse tangentielle de glissement est faible, de l'ordre de 5 mm/s, ce qui évite toute portance aérodynamique. Les essais sont pratiqués dans de l'azote R. Les échantillons sont en alliage à base cobalt (70% Co, 30% Cr), polis diamant de rugosité telle que la hauteur maximale des aspérités est inférieure à 0,1 µ m. Ils sont préalablement nettoyés suivant un cycle soigneusement mis au point et contrôlé par une méthode de mouillage .

Ce cycle comprend :

-un dégraissage sommaire à chaud dans un solvant pendant 1 heure
-une immersion dans un détergent à chaud sous ultra sons (10 mn)
-un rinçage à l'eau distillée chaude puis froide
-un passage au soxlhet acétone pendant 2 heures.

Puis, alors que le pion hémisphérique est utilisé tel quel, le disque est recouvert du film à tester.

Différents moyens d'investigation sont conjointement utilisés :

- La mesure du coefficient de frottement lors du test tribologique pratiqué à une température de 70°C.
- L'observation des surfaces frottantes après 10 révolutions.
- La mesure du mouillage par l'eau à la surface de l'échantillon recouvert par le film est pratiquée grâce à une méthode tensiométrique développée au laboratoire (20).Celle-ci permet d'obtenir l'angle à l'avancement Θ_A ainsi que l'angle au retrait Θ_R qui sont les deux valeurs extrêmes que peut prendre l'angle de contact d'une goutte de liquide en équilibre sur la surface solide. Ces valeurs permettent d'avoir des renseignements concernant le film adsorbé lors de séries d'essais comparatifs.

Aprés nettoyage, les différentes préparations d'échantillons sont les suivantes ; trois séries d'essais sont pratiqués :

- Essai A

Le disque est plongé pendant 1 heure dans un solvant (alcool isopropylique RP). Puis il est retiré et la couche du liquide qui recouvre la surface s'évapore.

--Essai B

Le disque est recouvert d'une monocouche dense d'acide béhénique par la méthode de LANGMUIR BLODGETT (21); le film est réalisé sur de l'eau puis transféré sur le solide.

- Essai C

Le disque est plongé pendant 1 heure dans une solution 10^{-3} g/cm^3 d'acide béhénique dans l'alcool isopropylique PP.

Les résultats d'essais sont groupés sur le tableau I et les figures 6 a,b,c. Dans tous les cas le coefficient de frottement est inférieur à celui obtenu à sec après nettoyage (μ = 0,7 - 1). L'hypothèse qu'un film non métallique est présent sur la surface des métaux peut être émise. L'eau ne mouille plus la surface ; elle est polluée. Ceci n'est pas surprenant dans le cas des essais B et C. Un film d'acide gras a été transféré (B) ou bien il a été essayé d'en déposer un par adsorption dans le cas (C). Il est en effet connu (22) que les molécules d'acide béhénique sont polaires et qu'elles peuvent s'adsorber sur les métaux. Le baignage dans l'alcool a eu pour effet de déposer un film qui ne s'évapore pas à 70°C. L'observation des traces de frottement au microscope montre que le pion est recouvert d'un amas, le disque d'une trace d'usure (figure 6 a,b,c).Ces amas sont visibles surtout sur le pion ; cela ne signifie pas qu'il n'y en ait pas sur les bords de la trace du disque. En effet la longueur cinématique du pion - - distance parcourue sur celui-ci par l'aire de contact lorsqu'au bout d'un tour ou d'un cycle, les choses se retrouvent en l'état (23) - est très faible par rapport à celle du disque . Le dépot peut se concentrer sur le pion.

Un point remarquable à cet égard est l'amas obtenu avec la couche monomoléculaire de LANGMUIR de hauteur 30 Å (essai B). Nous pouvons en effet affirmer que les tâches noires visibles sur la figure 6b, peuvent provenir en partie de l'acide béhénique. Faisons le petit calcul suivant :lorsque le pion parcourt une révolution sur le disque, le volume de film intéressé par le contact est égal au produit de la hauteur d'une molécule par la surface balayée (circonférence X largeur hertzienne). Dans notre cas ce volume est 3.10^{-5} mm^3, ce qui est très faible. Si on estime que l'amas d e la figure 6b couvre une surface de 30000 μ m^2 ; son épaisseur moyenne mesurable par interférométrie est de l'ordre de 0,25 μm, son volume moyen est de 7500 μm^3 = 7,5.10^{-6} mm^3. Ce calcul montre que les amas qui semblent énormes ne représentent en fait qu'une fraction du volume du film frottant.

L'observation micrographique de l'essai A révèle la présence d'un amas assez transparent et confirme la présence d'un film d'impuretés déposé par le solvant . La composition de ces amas complexes semble formée de débris métalliques provenant des débris d'usure des métaux en contact et de composés organiques.

L'essai C a provoqué un amas assez important ; en retirant le pion en contact avec le disque, une partie est restée sur le disque. Les nombreux essais pratiqués ont montré que l'on pouvait distinguer sur ce pion plusieurs régions dans l'amas. Comme le montre le schéma figure 7, la zône de frottement (en pointillé), surtout lorsque le film étudié est un bon lubrifiant, est libre d'amas et contient des traces d'usure.

Pour conclure, ces expériences montrent que de très faibles quantités de molécules adsorbées modifient les propriétés du contact. Ces molécules peuvent être celles que l'on désire (acide gras) ou des impuretés dans le solvant. Il est donc du plus grand intérêt de bien étudier les relations entre l'adsorption et les résultats de frottement. Ainsi deux films d'acide béhénique (essais B et C) déposés différemment n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques. Dix révolutions (800 mm) parcourues par le frotteur hémisphérique ont suffi à détruire en partie le film d'acide béhénique (essai B) . Lors des premiers millimètres, le très faible coefficient de frottement (0,08) montre l'intérêt pratique d'étudier le frottement de monocouches. Mais à la pression de contact considérée (25 Kgf/mm^2) la longévité de celle-ci est faible. Des études ont pour but de rechercher les conditions d'obtention de couches de grande longévité.

Comportement d'un film limite avec les variables tribologiques

Pour des échantillons donnés, nettoyés selon une procédure soigneusement définie, la température et la pression de contact influent sur les propriétés mécaniques.
Un mécanicien demande en général un faible coefficient de frottement et une faible usure des pièces ce qui est réalisé si le film est résistant.

Dans les conditions tribologiques précédemment citées, on fait frotter des échantillons tels que ceux correspondant au film (10^{-3} g/cm^3 pendant 1 heure). L'enregistrement du coefficient de frottement en fonction du nombre de révolutions est donné à la figure 8.
Le coefficient de frottement moyen, l'amplitude des fluctuations, l'allure des surfaces frottantes permettent de distinguer plusieurs périodes dansla détérioration du film. La première période 1 correspond à une usure nulle des surfaces, aucune rayure n'est visible sur l'aire de frottement ; par contre, dès la 2eme période,des destructions apparaissent par endroit, s'amplifiant dans la 3eme et la 4eme période correspond à un frottement sans film.

Le but de la lubrification limite est d'étudier et de rechercher des films de grande longévité. Deux variables conditionnent le choix : la pression de contact et la température.
La pression réelle de contact dépend entre autre de la charge d'application et de l'aire réelle de contact. Le contact de deux pièces se fait suivant une aire réelle de contact, petite partie de l'aire apparente. Tous les efforts mécaniques sont localisés dans cette région dont la mesure et le calcul sont encore inconnus. Mais des études récentes (24) tentent de relier la pression réelle de contact à la mesure de la rugosité des pièces. La longévité des films dépend donc de la charge et de la rugosité des surfaces antagonistes. Peu de résultats sont connus sur l'influence de ces paramètres (25).
A titre indicatif, signalons que si, dans les conditions expérimentales précédemment données, on remplace les surfaces polies diamant par des surfaces rectifiées dont la hauteur maximale entre creux et sommets des aspérités est de 0,06 µm au lieu de 0,01 µ m, la durée de la période 1 est divisée par cent environ.

Variations du coefficient de frottement avec la température

Les échantillons sont en acier 100 C6 polis diamant de dureté 750 HV (100g). les conditions tribologiques sont analogues aux précédents exemples. Les propriétés lubrifiantes d'un film d'acide stéarique veulent être testées. Pour cela, les échantillons sont préalablement nettoyés suivant un cycle semblable à celui du chapitre III.

Après nettoyage , le pion hémisphérique est utilisé tel quel, alors que le disque reçoit le dépot de film. Celui-ci est déposé à partir d'une solution d'acide stéarique dissous dans l'alcool puis frotté avec un chiffon propre selon une méthode décrite dans la littérature (26). Le frottement au chiffon a en effet pour but d'éliminer tout excès de film.

Deux sortes d'essais sont pratiqués :

Essai D : une série d'échantillons permet d'étudier l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de révolutions (maximum 10 tours) à une température fixe (20,50,80 100 ou 120°C).

Essai E : une série pratique le cycle suivant : successivement une révolution à 20°C, 50°C,80°C,100°C,120°C,100°C,80°C, 50°C enfin une à 20°C.

Les résultats des essais D sont portés à la figure 9 et permettent de constater les points suivants :

- le coefficient de frottement au démarrage est assez élevé ≈ 0,3 quelle que soit la température.
- après un passage, l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la température est représentée par la figure 9a. Lorsque la température du contact est inférieure à celle de fusion de l'acide stéarique Θ_F = 69°C, le coefficient de frottement reste inférieur à 0,1. Lorsque Θ_F est dépassé, il a tendance à croître.
- Mais l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de révolutions et de la température est telle qu'au bout de 10 tours, le coefficient de frottement est sensiblement constant et indépendant de la température.
- Dans le cas des essais à 80°C et 100°C (essai D) l'observation microscopique des pions après frottement, révèle la présence de petits cristaux (figure 10b) autour de l'amas. On ne remarque pas ces cristaux dans les essais réalisés à 20°C, 50°C et 120°C (figure 10a,10c).

Une interprétation des deux derniers points est la suivante :

- Lorsque la température est inférieure à Θ_F, le pion recueille des molécules d'acide sur le disque qui s'accumulent pour former un amas.
- Lorsque la température est voisine de la température de fusion, l'acide stéarique amassé sur le pion fond et par suite des vibrations est projeté sous forme de petites gouttelettes sur le côté du pion. C'est ce que l'on observe à 80°C et 100°C.
- Lorsque la température est supérieure à Θ_F, la mobilité des molécules d'acide stéarique est plus grande, ce qui laisse prévoir une capacité protectrice du film moindre donc un coefficient de frottement relativement élevé. Mais à cette température, le film peut "réagir" avec la surface et donner naissance à un autre composé dont les propriétés lubrifiantes sont aussi bonnes que celle de l'acide stéarique (stéarate) et dont le point de fusion est supérieur. L'amas que l'on recueille tout autour du contact est beaucoup plus opaque et n'émet plus de petites gouttelettes.

L'essai E a l'avantage d'utiliser un même couple d'échantillons pour étudier toutes les températures. Aucune température de transition ne peut être mise en évidence(figure 9c). Cet essai correspond à un cycle parcouru sur la surface $S(\mu, n, \Theta)$ de la figure 9. De plus , la réversibilité de ce cycle suggère que le film d'acide stéarique s'est fixé fortement sur la surface et n'est pas détruit.

Des essais semblables pratiqués par de nombreux auteurs(1) ont eu pour effet de faire croire que le seul paramètre était la réactivité du lubrifiant ici acide stéarique pour le métal. Des études ont essayé de classer les métaux suivant leur réactivité et les lecteurs ont eu trop tendance à croire que la nature du lubrifiant et du solide, acier 100 C6 et acide stéarique par exemple, suffisait à caractériser le film lubrifiant . Mais les divers essais rapportés ici font penser que l'énergie de liaison de l'adsorbat sur un solide dépend avant tout des conditions d'adsorption et des conditions mécaniques.

Mécanisme de l'adsorption lié à la lubrification limite

Le mécanisme des phénomènes d'adsorption est schématisé au tableau II. L'adsorbat (acide gras par exemple) et l'adsorbant (atomes du métal, oxyde...) sont représentés respectivement par un rectangle et des cercles. La force de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant est schématisée par un recouvrement plus ou moins grand d'un cercle par un rectangle. Si l'atome du substrat lié à la molécule chimisorbée, est extrait du réseau cristallin , il y a réaction chimique. La nouvelle molécule formée, appelée produit de la réaction peut soit rester adsorbée sur la surface soit s'éloigner de celle-ci.

D'après les indications de la littérature, les relations entre adsorption et lubrification limite sont schématiquement les suivantes :

- Plus la liaison entre les molécules et le métal (adsorbat et adsorbant) est forte, plus on a chimisorption, meilleurs sont les résultats en frottement (pour un adsorbat donné).
- Le produit de la réaction chimique qui n'est pas forcément bien lié au substrat (physisorbé) conduit à des films multimoléculaires. Ces films pateux sont peu résistants et se cisaillent facilement sans entrainer le grippage des solides.
- La grande diversité des résultats obtenus provient aussi du fait que la surface des solides est difficilement définissable. Ainsi un échantillon chromé par dépot électrolytique est très différent d'un dépot par pulvérisation cathodique (structure de surface, dureté, fragilité, contraintes résiduelles). De plus, ces surfaces ont gardé l'histoire de leur nettoyage avant adsorption.

Conclusion

Exposer la lubrification limite n'est pas chose facile, compte tenu de la diversité des sciences et des techniques employées. Nous voudrions attirer l'attention du lecteur sur le fait qué s'il est facile d'écrire que l'on fait frotter un pion sur un disque réalisé en métal lubrifié par un film donné, réalisé l'expérience conduit à de nombreuses possibilités donc à des résultats différents.
Répétons successivement les principales causes de diversité dans les résultats :

- les surfaces ne sont pas très bien accommodées ou polies pour obtenir le schéma tribologique convenable.
- les solides ne sont pas obtenus reproductiblement (définition de la surface d'un solide)
- le nettoyage est inefficace
- les paramètres de dépot de film ne sont pas controlés
- les conditions de contact température et pression en fonction du temps ne sont pas définies.

L'énergie des liaisons des molécules au solide et entre elles, dépendant ou étant la cause de tous ces processus, influe sur les propriétés mécaniques du film, controlant la longévité du film et l'usure des solides en contact.
Dans les résultats d'essais cités dans cet article, le lecteur a pu constater que la durée de vie d'un film était relativement courte. Il ne faudrait pas conclure que leur intérêt industriel est donc très faible. En effet, comme il a été dit plus haut,lors de la lubrification d'organes mécaniques, il existe en général un renouvellement continu de ce film. L'analyse de ces mécanismes qui se produisent dans un grand nombre de cas sans que l'on s'en doute, a surtout pour but d'analyser et de remédier aux défaillances technologiques.

REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, et le Laboratoire Central de l'Armement pour la confiance et l'aide qu'ils nous apportent dans le cours des études. Parmi les nombreuses personnes qui nous ont aidés, nous tenons à remercier particulièrement Messieurs LEBLAN, WEBER . DUROUCHOUX.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F.P. BOWDEN, D. TABOR, The friction and lubrication of solids, Part I p. 207 - 219, Oxford Clarendon,(1954).

(2) W.A.ZISMAN, Contact angle wettability, Advances in chemistry, n° 43, 26, (1964).

(3) B.V. DERJAGUIN, Z.M. ZORIN, Dan. 98, 93 (1954).

(4) P. REBINDER , Physicochemical Mechanics of metals, Israel program for scientific translation, Jérusalem (1964).

(5) I.V. KRAGELKII, Friction and Wear, Butterworths P. 312 (1965).

(6) A.S. AKMATOV, Molecular physics of boundary lubrication,Israel program of translation , P. 414-420 (1966).

(7) H. DEVAUX, J. Phys. et Rad. , 4 , Bull. Soc. Phys. , 293 (1923).

(8) I. LANGMUIR, Proc. Roy. Soc (London), vol A940 , 390-410 (1939).

(9) W. HARDY, Collected scientific papers, Cambridge university press (1936).

(10) W.C. BIGELOW, D.L. PICKETT,W.A ZISMAN, J. Colloid Sci. ,1 ,513 (1946).

(11) H.A. SMITH, J.Phys. Chem. 61, 1025-1039 (1957).

(12) J.J. TRILLAT , CR. Acad. Sciences, Paris, 180, 280 (1925).

(13) W.L. BRAGG, Nature, 115 , 269(1925) ; Proc. Roy. Inst. ,24,481 (1925).

(14) A. MULLER, Proc. Roy. Soc., A 120, 437 (1928).

(15) L.H. GERMER, K.H. STORKS, Phys. Rev.,55 , 648 (1939).

(16) K.G. BRUMMAGE, Proc. Roy. Soc., 138, 414 (1947).

(17) A.W. ADAMSON, Physical chemistry of surfaces , 2e edition Interscience 459-463 (1967).

(18) P. WOOG, Contribution à l'étude du graissage, Edition Delagrave, 53 (1923)

(19) F.P. BOWDEN, L. LEBEN, Proc. Roy. Soc. (London), A169, 371 (1939).

(20) J.M. GEORGES, J. CHAPPUIS, Contribution à l'étude du mouillage (à paraitre)

(21) K.B. BLODGETT, J. Am. Chem. Soc., T 57, 1007 (1935).

(22) J.J. KIPLING, Adsorptinn from solutions of non electrolytes, Academic Press, 90-129 (1965).

(23) J. J. CAUBET, Traitements de surfaces applications industrielles, Dunod 355 (1968).

(24) J.A. GREENWOOD, J.H. TRIPP, J. Appl. Phys. , Trans. of the ASME, 153-159, Mars (1967).

(25) B. SCRUTTON, Ph.D. Thesis, Cambridge (1971) ; Nature, 236,65 (1972).

(26) G.D. GALVIN, D.W. MORECROFT, A.G. PATTERSON, Trans. of the ASME, Vol 90 Série F, N° 4 , 1-9 (1968).

Figure 1

Courbe de Stribeck

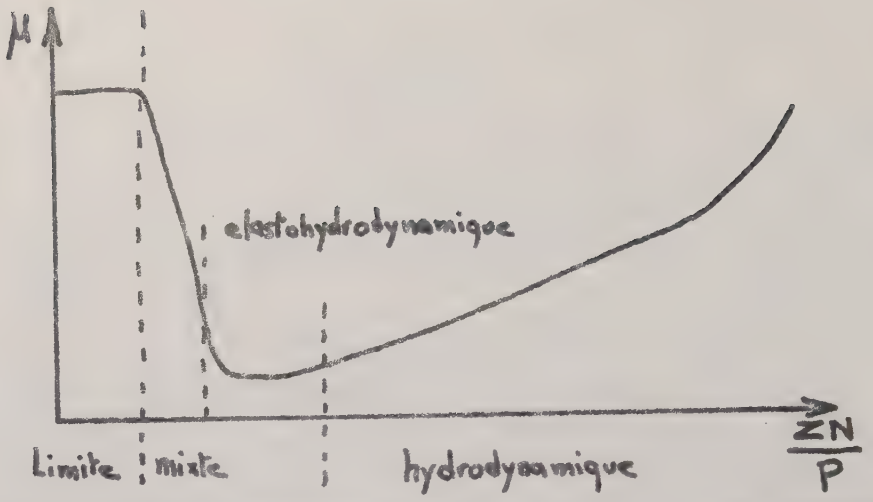


Figure 2 film condensé sur l'eau. (8)

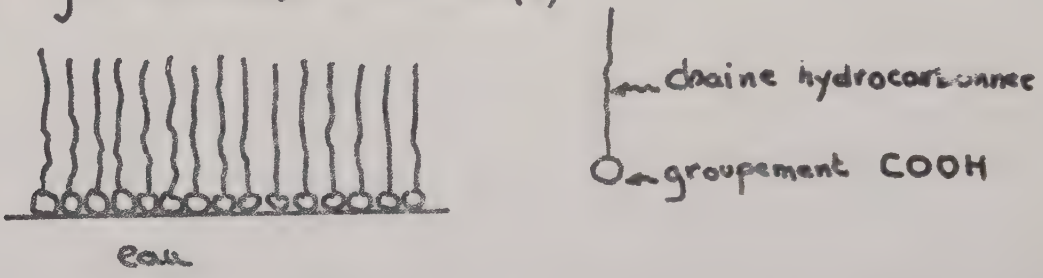


Figure 3 Modèle de contact selon HARDY.

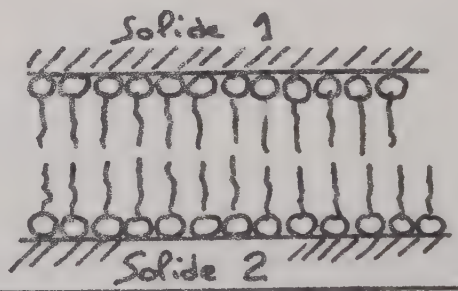
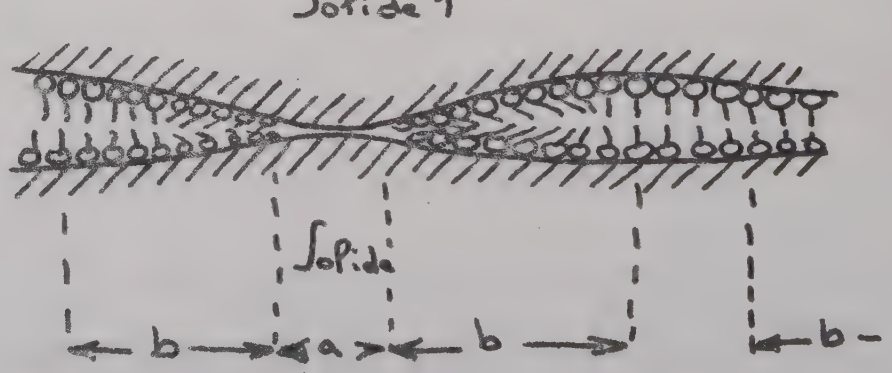


Figure 4

a : contact métallique

b : contact des films lubrifiants.



Frottement de surfaces solides Modèle de BOWDEN-TABOR.

Figure 5 TRIBOMETRE ECL

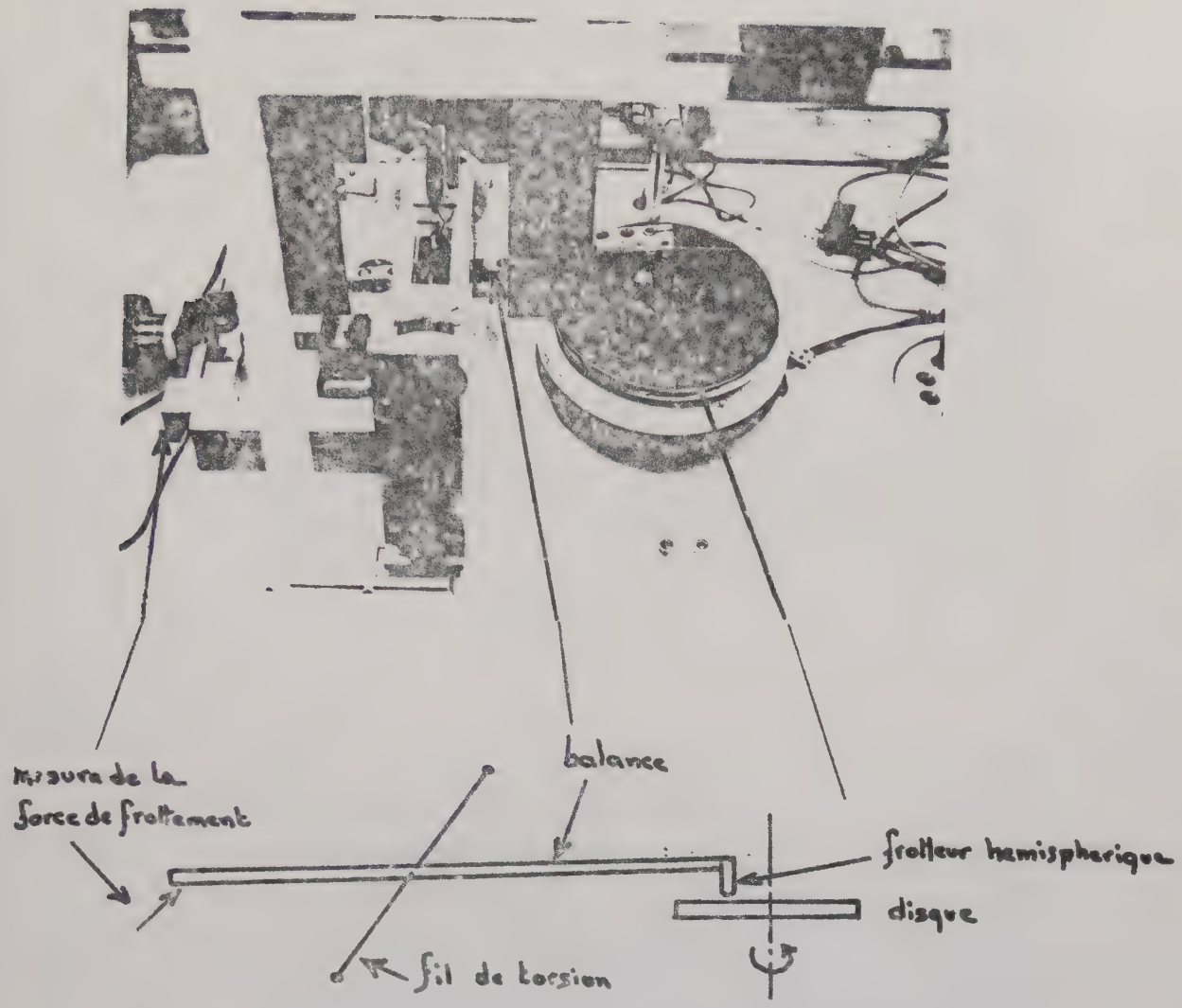


Figure 7 Représentation schématique des amas d'acide gras observés sur les frotteurs hemispheriques

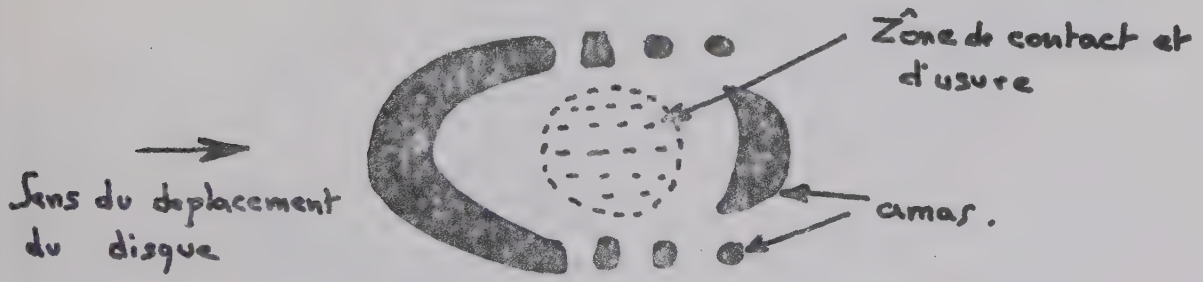
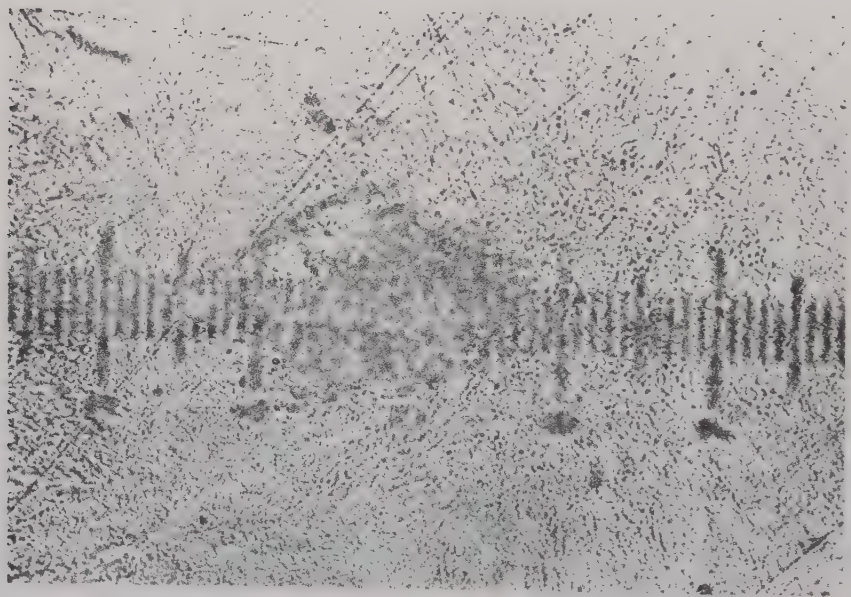


Figure 6a ESSAI A. après 10 révolutions
Solvant pur 1 heure.

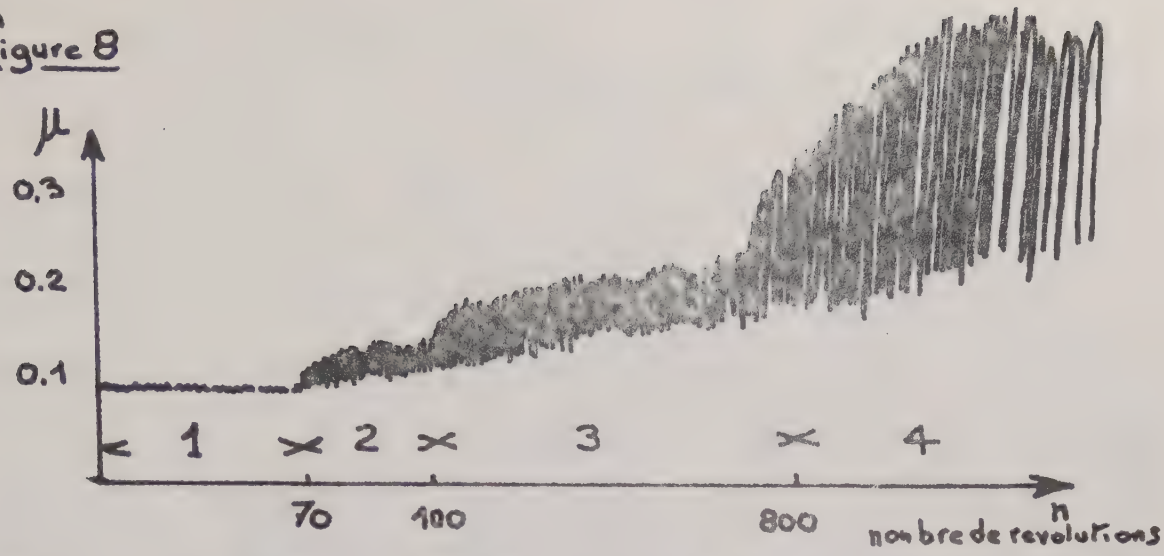
pion

disque



Profondeur maximale des traces d'usure 0.05 µ

figure 8

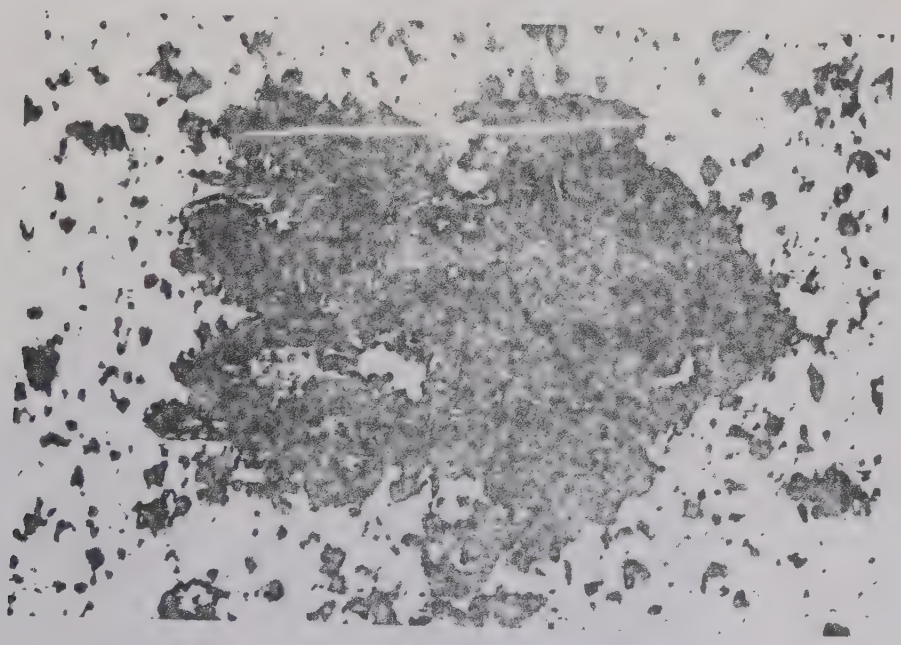


Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de revolutions
(Température fixée 70°C film donné Acide Stéarique 10^{-3}.)

---

figure 6 b

Tracé sur le plan après 10 révolutions
Monocouche de Langmuir

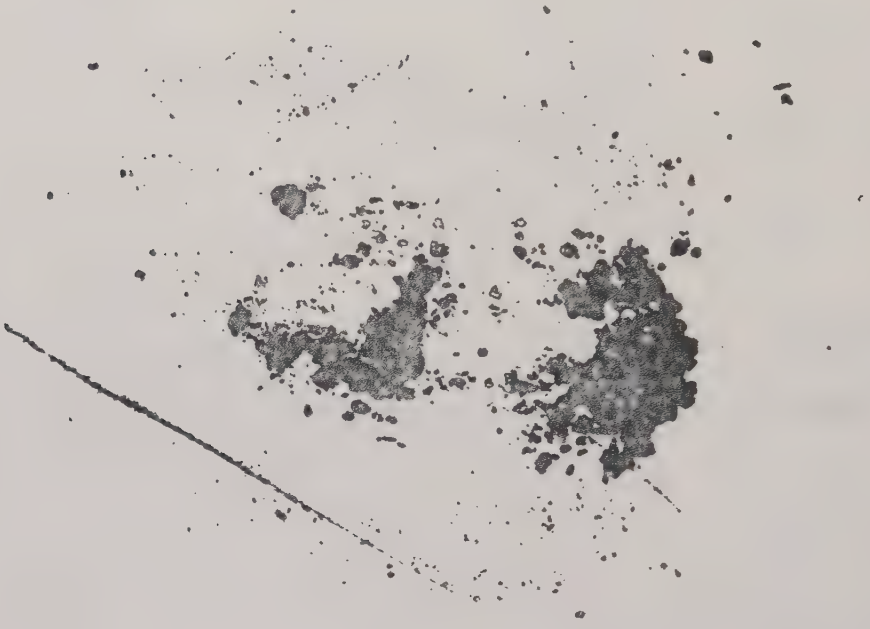


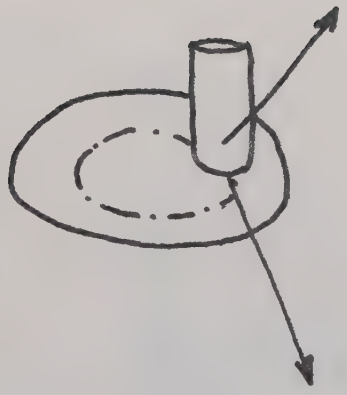
100 U

figure 6e Essai C Acide Stéarique 10^{-3} 1 h.

Traces de frottement après 10 révolutions

pion

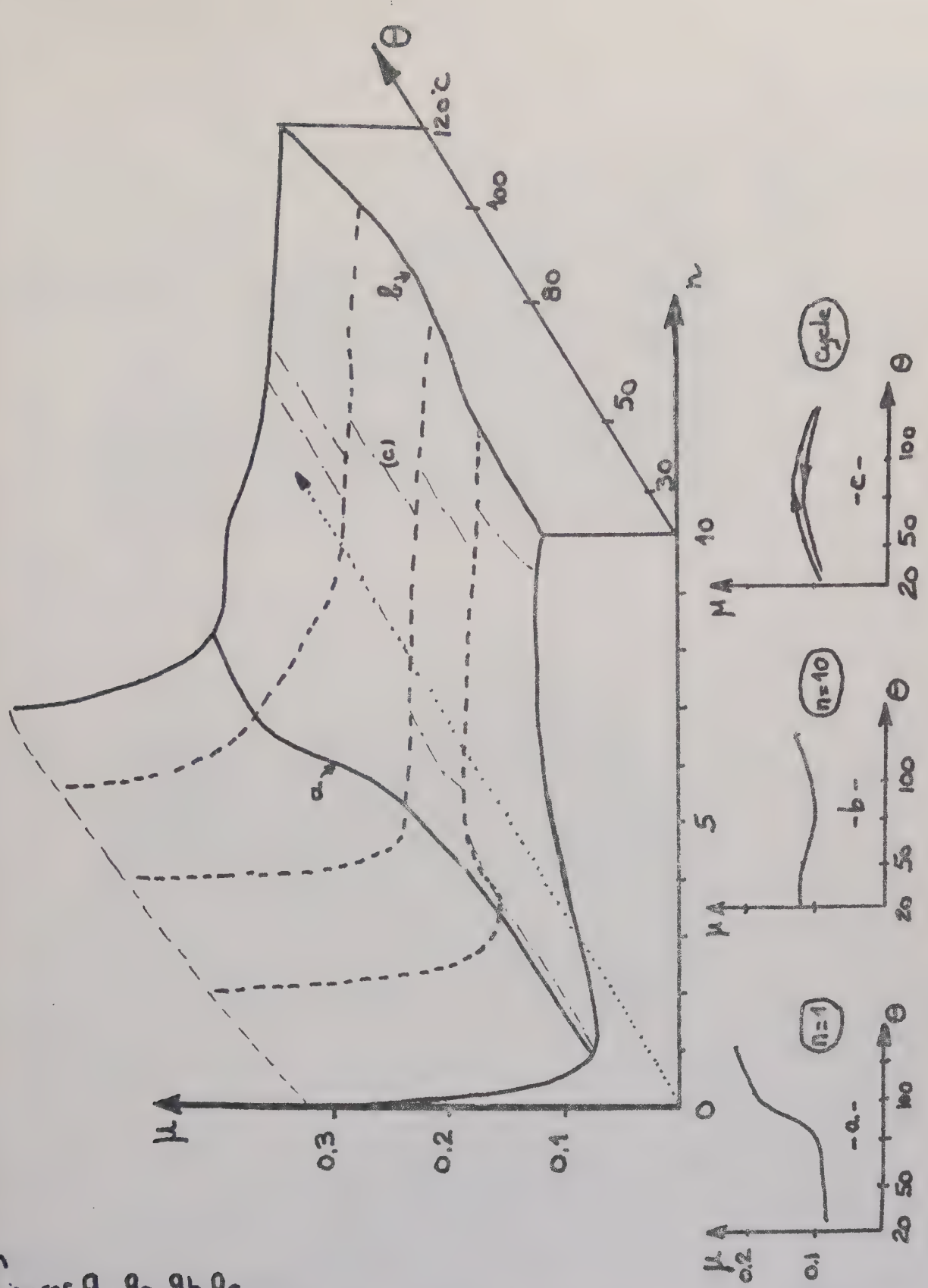




la trace d'usure sur le disque a une profondeur maximale de 0.03 µm.

Cette photo a été prise à l'endroit où le pion s'est arrêté

disque



Figures 9 ,9a ,9b ,9c..

Evolution du coefficient de frottement en fonction de la température et du nombre de tours.

Acier 100C6. Acide stéarique. . a. Essai D 1° tour
b. Essai D 10° tour
c. Essai E

Figures 10 ESSAI D

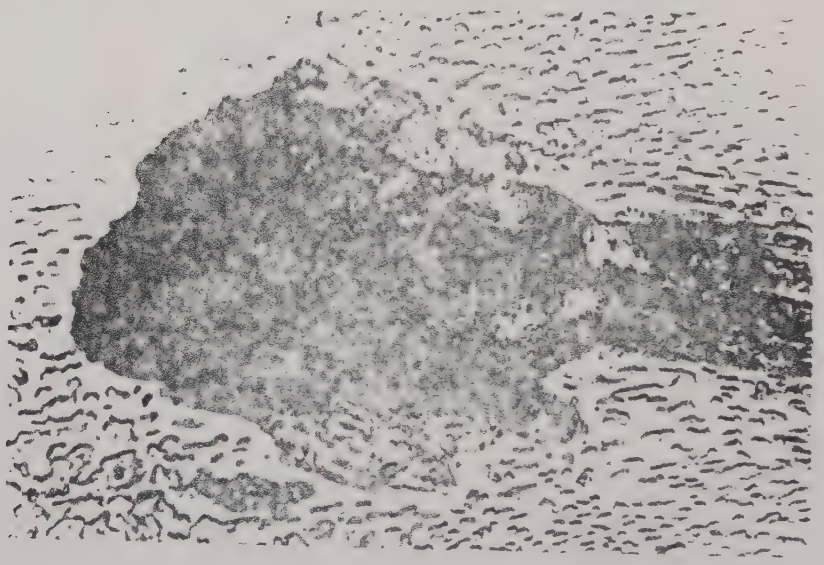
Traces Sur le piog.

-a-

$\Theta = 20°C$

-b-

$\Theta = 100°C$



-c-

$\Theta = 120°C$

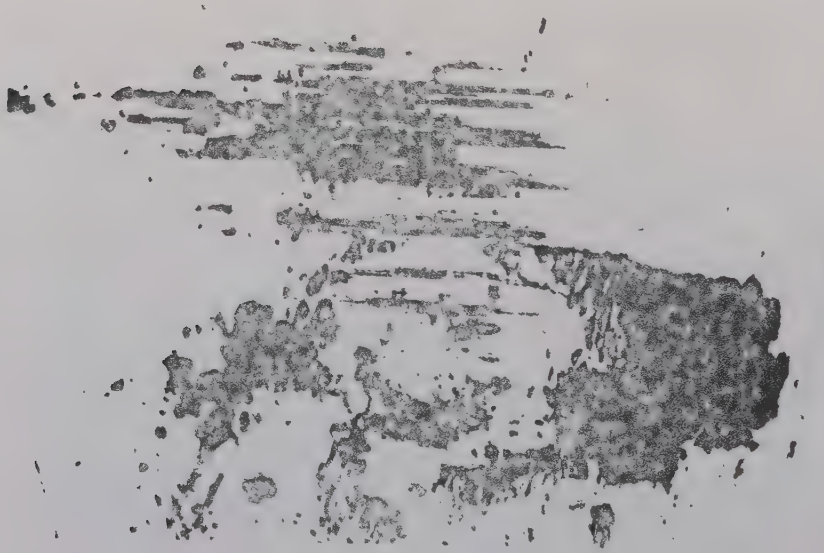


TABLEAU I

	ESSAI A (solvant)	ESSAI B (film de LANGMUIR)	ESSAI C (film adsorbé)	Echantillons secs
μ	0,19- 0,48	0,085- 0,49	0,16 - 0,35	0,7 - 1
Cos θ_A	0,60	- 0,40	- 0,35	0,65
Cos θ_R	0,95	0,10	0,40	1
largeur usure	80 µm	70 µm	40 µm	

Les premières valeurs du coefficient de frottement sont celles obtenues au premier tour ; les secondes eelles en fin d'essai (10 tours).

Tableau II

adsorbat + adsorbant
ATTRACTION PHYSIQUE
PHYSISORPTION
liaison chimique
CHIMISORPTION
extraction de l'atome d'adsorbant lié à l'adsorbat.
REACTION CHIMIQUE
rupture de la liaison physique
rupture de la liaison chimique
DESORPTION
rupture de la liaison physique
attraction physique

DÉPÔT DE FILMS MONOMOLÉCULAIRES SUR LES SURFACES SOLIDES. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE CRITIQUE (*)

J. CHAPPUIS et J. M. GEORGES
Laboratoire de Technologie des Surfaces, École Centrale de Lyon.

La lubrification limite a lieu dans le cas où les pièces frottantes sont séparées par un film, dont l'épaisseur moyenne est plus petite que la hauteur des aspérités des pièces. Lors d'un contact en lubrification limite, la première couche de molécules en contact avec le solide joue un rôle très important. On se propose généralement, pour étudier ce rôle, de déposer des couches monomoléculaires du composé à étudier sur les solides. Or, on trouve pour cela, dans la littérature, un certain nombre de méthodes pratiques. Ce texte a pour but de présenter ces méthodes, d'en donner les fondements théoriques et enfin d'orienter le choix du lecteur vers l'une ou l'autre de ces méthodes.

Boundary lubrication occurs when rubbing parts are separated by a film having a mean thickness of less than the height of the rough places on the parts. During boundary-lubrication contact, the first layer of molecules in contact with the solid plays a very important role. For studying this role, monomolecular layers of the compound to be analyzed are usually deposited on the solids. The literature proposes various practical methods of doing this. The aim of this article is to describe these methods, to give their theoretical bases and to guide in choosing one or another of these methods.

La lubricación límite tiene lugar en el caso donde las piezas que frotan estan separadas por un film, cuyo espesor medio es más pequeño que la altura de las asperezas de las piezas. En el caso de un contacto en lubricación límite, la primera capa de moléculas en contacto con el sólido juega un papel muy importante. Para estudiar su influencia, nos hemos propuesto depositar generalmente capas monomoleculares del compuesto a estudiar sobre los sólidos. Para ello, se encuentra en la literatura un cierto número de métodos prácticos. El objeto de este trabajo es el de presentar estos métodos de dar sus fundamentos teóricos y finalmente de orientar la elección del lector hacia uno u otro de ellos.

(*) Ce travail fait partie d'une étude intitulée « Analyse bibliographique critique de la lubrification limite », laquelle a été financée par la *DGRST*.

1. INTRODUCTION

La notion de couche monomoléculaire n'est pas surprenante du point de vue théorique.

— D'une part les chimistes savent qu'un composé est susceptible de se fixer sur un solide, molécule par molécule, par le phénomène d'adsorption. Ils distinguent l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Dans le cas de l'adsorption physique, le composé est lié au substrat par des forces du type « Van der Waals », et cela conduit à des couches de quelques molécules d'épaisseur. Dans le cas de l'adsorption chimique, le composé est beaucoup plus fortement lié au substrat, par de véritables liaisons chimiques. L'épaisseur de la couche est alors égale à la hauteur d'une molécule.

- D'autre part, les physico-chimistes savent qu'il est très facile de déposer des couches monomoléculaires sur un liquide [1]. LANGMUIR a montré qu'il est possible de les transférer sur un solide [14].

Il y a donc deux processus totalement différents, et les couches obtenues n'auront pas, *a priori*, les mêmes propriétés. En effet, les couches déposées par le phénomène d'adsorption font intervenir les liaisons des molécules au substrat, tandis que les couches de Langmuir font intervenir les liaisons des molécules entre elles.

Par la suite, dans le cas des molécules adsorbées, et si le film est suffisamment dense, il pourra apparaître des liaisons entre les molécules du film. Dans le cas des films de Langmuir, une action mécanique (frottement avec un chiffon propre) donnera une meilleure tenue du film et cela doit correspondre à la formation de liaisons entre le solide et les molécules du film (phénomène d'adsorption). Les expériences tribologiques montrent qu'un film est « efficace » à la condition que soient en présence les deux types de liaisons citées plus haut (liaisons intermonomoléculaires dans le film, et liaisons des molécules du film avec le substrat).

Un nettoyage efficace du substrat augmente la possibilité d'adsorption sur celui-ci, et favorise donc la formation des liaisons entre les molécules du film et le solide. De plus, un échantillon n'ayant pas été préalablement bien nettoyé est toujours recouvert d'une couche de molécules adsorbées, et on risque d'étudier, par la suite, non pas le lubrifiant que l'on a voulu déposer, mais les contaminations qui se trouvaient auparavant sur la surface.

Le nettoyage des échantillons sera donc étudié (partie 2).

Les méthodes faisant intervenir les phénomènes d'adsorption seront ensuite examinées (partie 3).

Enfin la méthode de transfert d'un film d'un liquide sur un solide sera présentée (partie 4).

2. NETTOYAGE DES ÉCHANTILLONS

2.1. Position du problème.

On peut penser que le problème consiste à préparer une surface libre de toute molécule étrangère. Cependant, sauf sous ultravide (pression inférieure à 10^{-10} torr) et pendant un temps très bref, ceci est impossible à réaliser, car plus la surface devient propre, plus sa capacité à capter des molécules étrangères devient grande.

On se limite donc à remplacer les différentes sortes de molécules contaminantes par un film reproductible d'un composé unique faiblement adsorbé. Celui-ci sera facilement déplacé par le produit (en général fortement adsorbable), que l'on envisage finalement de déposer.

2.2. Nettoyage d'une surface polluée.

Pratiquement on procède par étapes :

a) élimination des particules solides (poussières, grains d'abrasifs, etc.) ;

b) élimination des couches liquides épaisses (eau condensée, huiles d'usinage, etc.) ;

c) remplacement des molécules fortement adsorbables, non désirées, par des molécules faiblement adsorbables.

Les différents procédés de nettoyage consistent à fournir de l'énergie, sous forme calorifique, mécanique, électrique, chimique, ou encore, simultanément, sous plusieurs de ces formes.

Un nettoyage grossier (brossage, nettoyage par ultrasons, essuyage, lavage par les détergents et les solvants) correspond aux deux premières étapes (*a* et *b*). Si la surface a été rectifiée ou polie, il est nécessaire de s'assurer que des grains d'abrasifs ne restent pas « encastrés » dans le substrat, avant de passer à l'étape suivante.

La désorption des molécules fortement adsorbables exige des techniques plus fines, capables d'évacuer ces molécules, afin d'éviter leur réadsorption. On citera :

— les nettoyages sous vide poussé : l'énergie pour désorber les molécules est fournie par voie calorifique (dégazage) ou mécanique (bombardement ionique ou électronique). Les molécules sont ensuite évacuées par le groupe à vide ;

— les nettoyages par solvants dans des extracteurs « soxhlet » : le solvant agit à l'état pur, en phase vapeur ou en phase liquide. Il entraîne avec lui les molécules qu'il a désorbées de la surface ;

— les ultrasons à condition d'utiliser plusieurs bains successifs de solvant pur et de retirer la pièce des bains avant l'arrêt du vibreur. En effet, les molécules non désirées restant dans le bain peuvent à nouveau s'adsorber sur la pièce.

L'utilisation, dans ces dernières phases du nettoyage, de détergents qui contiennent des tensioactifs très adsorbables est à proscrire. Il en est de même pour les solvants susceptibles de s'adsorber fortement, comme ceux contenant des atomes ionisables de fluor ou de chlore.

Le cycle de nettoyage dépendant de la nature du solide nécessite dans chaque cas une étude au cours de laquelle les différentes techniques sont essayées et chiffrées. Nous utilisons pour cela au laboratoire une technique de mouillage qui nous renseigne sur le degré de propreté de la surface.

2.3. Génération contrôlée d'une surface neuve.

L'usinage d'une surface sous atmosphère contrôlée (par exemple dans un bain de solvant) permet d'obtenir une surface qui ne pourra être recouverte que par des molécules de ce solvant. Plus souvent utilisé, est le polissage de la pièce en utilisant non pas une pâte abrasive, mais une poudre dans un liquide (par exemple : poudre d'alumine sous eau).

Le dépôt d'une couche métallique sur une surface, par évaporation sous vide ou « sputtering », dans une ambiance de gaz peu adsorbable, est également un procédé d'obtention d'une surface « propre ».

3. DÉPÔT DE FILMS PAR LE PHÉNOMÈNE D'ADSORPTION

Ayant obtenu une surface « propre », il est alors relativement facile de déposer un produit fortement adsorbable. Les différentes méthodes mettent en présence le composé avec le substrat. Le composé peut être :

— dissous dans un solvant ;

— à l'état vapeur ;
— à l'état liquide ;
— à l'état solide.

3.1. Dépôt à partir d'une solution contenant un soluté à déposer.

Les différents auteurs nomment cette méthode :
— méthode du retrait ;
— méthode de la solution titrée.
Empruntons à BIGELOW, PICKETT et ZISMAN les expériences fondamentales suivantes [2].

3.1.1. Découverte.

Lorsqu'une goutte d'huile (ou d'eau) s'étale complètement sur une surface, nous disons que le liquide mouille la surface. Dans le cas contraire, la valeur non nulle de l'angle de contact [3] de cette goutte d'huile (ou d'eau) permet de chiffrer le caractère oléophobe (ou hydrophobe) de la surface.

En faisant des expériences avec des solutions diluées d'alcool arachique $C_{20}H_{41}OH$ dans le *n*-hexadécane, BIGELOW et *coll.* [2], se rendirent compte que, contrairement à une solution de *n*-hexadécane pur, la solution ne mouillait pas les parois du récipient en pyrex qui la contenait (fig. 1). Le récipient fut nettoyé, le solvant et l'alcool purifiés. Malgré ces précautions, ils retrouvèrent le même résultat. Le phénomène observé était donc dû à l'adsorption de l'alcool sur les parois intérieures du récipient, pour former un film oléophobe (non mouillé par la solution huileuse.)

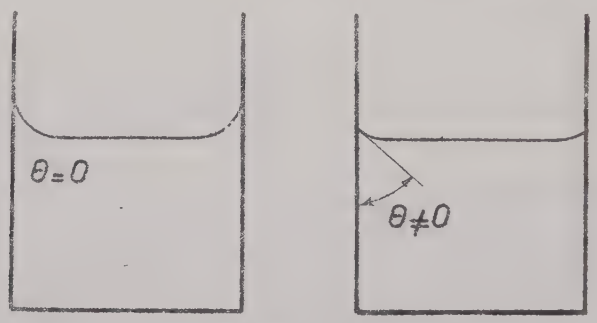


FIG. 1.

Gauche : *n*-hexadécane pur.
Droite : solution diluée d'alcool arachique dans le *n*-hexadécane.

3.1.2. Observations du phénomène.

Une feuille de platine propre est plongée dans la solution précédente [2]. Lors du retrait, elle émerge sèche (non mouillée par la solution huileuse). L'angle de contact, avec soit une goutte de la solution, soit une goutte d'hexadécane pur à 25° C, est égal à 40 ± 2°. La feuille est devenue oléophobe ; elle est aussi hydrophobe (angle de contact avec eau distillée égal à 90 ± 2°).

De la même façon, des films simultanément oléophobes et hydrophobes sont obtenus en utilisant des lames sèches et propres réalisées en pyrex, verre, nickel, fer, acier, acier inox, cuivre, laiton, aluminium, chrome, or, molybdène et tantale. Par contre, les lames propres plongées dans une solution d'hexadécane pur ressortent mouillées. Le phénomène observé est donc dû à l'adsorption du soluté.

Des solutions d'hexadécane de différentes concentrations (masse du soluté/masse du solvant = 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} et 10^{-7}) sont préparées pour chacun des composés polaires suivants : alcool arachique, *n*-octadécylamine primaire, acide *n*-nonadécanoïque. Les propriétés oléophobes sont testées sur le platine et le verre, en mesurant les angles de contact d'une goutte de *n*-hexadécane déposée sur la surface. Les propriétés oléophobes sont trouvées jusqu'à des concentrations de moins de $0{,}5 \times 10^{-6}$ pour l'amine, de moins de 7×10^{-6} pour les solutions acides et de $4{,}4 \times 10^{-4}$ pour l'alcool. A la concentration de 10^{-3}, le film est formé en quelques secondes. Dans le cas des solutions les plus diluées, le temps demandé, sans agitation, est de plus de 8 h. Les solutions les plus diluées demandent plus de temps, afin que les molécules polaires diffusent dans l'huile et revêtent complètement la surface d'un film oléophobe. Par suite du dépôt du composé polaire sur les parois du récipient, des corrections des titres des solutions sont nécessaires, et apparaissent non négligeables pour des concentrations inférieures à 10^{-5}.

3.1.3. Estimations de l'épaisseur du film déposé [2].

Les auteurs préparent une solution contenant :
— 4,75 g de dicyclohexyl (solvant) ;
— $1{,}27 \times 10^{-4}$ g de *n*-octadécylamine (soluté) ;
soit une concentration en poids égale à $2{,}68 \times 10^{-5}$ et un total de $2{,}85 \times 10^{17}$ molécules de *n*-octadécylamine.

La lame de platine, de dimensions connues, est nettoyée dans une flamme de Bunsen jusqu'au rouge terne. Après refroidissement (30 s), elle est plongée dans la solution. Après retrait, l'angle de contact est mesuré. Ce cycle complet est répété plusieurs fois.

Le caractère oléophobe est observé jusqu'à la 75e plongée. Après la 75e plongée, il est vérifié qu'il n'y a plus de substance active (ici de *n*-octadécylamine) dans la solution. La quantité d'amine enlevée de la solution est égale à $2{,}85 \times 10^{17}$ molécules.

L'aire apparente de la lame étant égale à $1{,}14 \times 10^{17}$ Å^2, l'aire offerte à une molécule d'octadécylamine déposée sur le solide sera :

$$A = \frac{75 \times 1{,}14 \cdot 10^{17}}{2{,}85 \times 10^{17}}$$

Soit : $$A = 30 \pm 1 \text{ Å}^2$$

Cette aire est une aire moyenne : le degré de remplissage peut être plus grand pour les premiers essais et plus faible pour les derniers ; sa valeur est très proche de celle qui correspondrait à une couche monomoléculaire moyennement dense, de molécules d'octadécylamine déposées verticalement à la surface du solide. Ceci fut par la suite vérifié à l'aide d'un interféromètre optique par COURTNEY-PRATT [4].

3.1.4. Différenciation de ces films de ceux de Langmuir-Blodgett.

Ces films ne sont pas dus à un transfert d'une monocouche présente à la surface du liquide. En effet, d'une part le temps nécessaire au dépôt est d'autant plus long que la solution est diluée, d'autre part la méthode d'introduction du solide n'a pas d'influence sur le film déposé. Enfin le nombre de molécules présentes à la surface du liquide peut être calculé grâce à l'équation d'adsorption de GIBBS [5] ; il est inférieur à celui nécessaire pour réaliser une monocouche.

3.1.5. Influence du solvant et du soluté.

Le film a été obtenu pour tous les composés organiques contenant un groupement polaire dans la molécule ; cependant ses propriétés oléophobes n'ont pas toujours été observées.

En effet ZISMAN [3] définit, pour chaque surface, une tension de surface critique γ_c de la manière suivante : tout liquide ayant une tension de surface $\gamma_{LV} > \gamma_c$ ne mouille pas la surface, tandis que tout liquide ayant une tension de surface $\gamma_{LV} < \gamma_c$ s'étale spontanément sur cette surface (fig. 2).

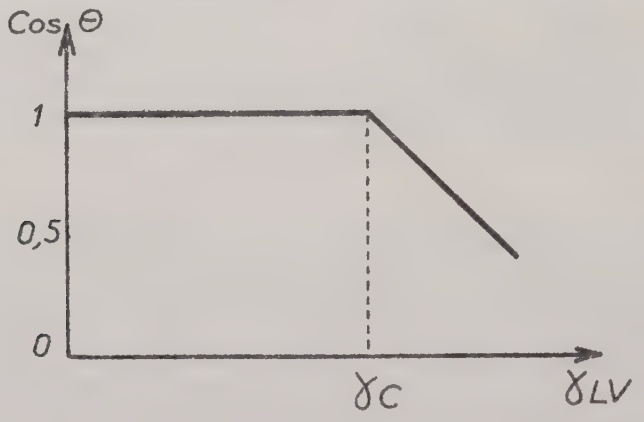


FIG. 2. — Courbe obtenue en mesurant l'angle de contact θ de différents liquides sur un même solide.

Les propriétés oléophobes (non-mouillage) ne peuvent être observées que si le solvant utilisé a une tension de surface plus grande que la tension de surface critique du film formé γ_{c_f}.

Dans le cas contraire, le mouillage ne permet pas de dire si on a formé ou non un film. Le fait d'employer un liquide dont la tension de surface est inférieure à la tension de surface critique du film susceptible d'être formé n'est cependant pas incompatible avec la formation de ce film.

3.1.6. Conclusion.

La technique du retrait permet de revêtir tout solide propre d'un film complètement séparé de la solution. N'importe quel composé organique polaire peut être employé pour soluté. Tout liquide peut être employé comme solvant à condition qu'il soit moins adsorbable que le soluté. De plus, si la tension de surface (γ_{LV}) du solvant est plus grande que la tension de surface critique (γ_c) du film résultant, il sera possible d'observer les propriétés oléophobes du film avec une goutte de la solution. Cette méthode de préparation des films adsorbés à l'interface solide/air est souvent simple en pratique et conduit, en prenant des conditions expérimentales similaires, à des monocouches hautement reproductibles. Elle a été appliquée, avec succès, à une grande variété de structures linéaires, ramifiées et cycliques.

3.2. Adsorption en phase vapeur [3] [6] [7].

La surface propre d'un échantillon est exposée à la vapeur d'un composé polaire dans un récipient en verre, clos, placé dans un petit four à température constante. Cette température sera assez élevée pour avoir une tension de vapeur adéquate, mais assez basse pour permettre aux molécules de s'adsor-

ber en un film dense. Après refroidissement, l'excédent de matière condensée est enlevé, en frottant vigoureusement la surface avec un coton ou une bande de papier-filtre exempt de graisse (paragr. 4).

Cette méthode a l'intérêt de donner des couches limites chimiquement pures. La meilleure manière d'opérer consiste à maintenir l'échantillon à une température supérieure de quelques degrés à la température d'ébullition du composé à déposer sous la pression donnée, afin d'éviter les phénomènes de condensation qui entraîneraient de gros excès.

3.3. Film adsorbés à partir du composé liquide.

Chapman et Tabor [8] chauffent le solide à une température très légèrement supérieure à celle du point de fusion du composé polaire à déposer. Quelques cristaux du composé sont alors déposés sur la surface. Le composé fondu s'étale d'abord sur le solide, puis se rassemble en gouttes. En effet le composé polaire, ayant une grande affinité avec le solide, s'étale ; la monocouche se forme, avec les groupements polaires en contact avec la surface du solide : l'excédent de composé se trouve alors en contact avec la partie supérieure non polaire de la monocouche pour laquelle il n'a pas d'affinité. Cet excédent se rassemble afin de diminuer l'aire interfaciale. Au moyen de l'interférométrie, Courtney-Pratt [4] confirme que la couche obtenue est monomoléculaire.

Bigelow, Glass et Zisman [9] utilisent une petite cellule de plongée en pyrex (« dip cell »), contenant 1 ou 2 ml de composé fondu. L'échantillon, plongé dans le liquide, ressort sec si le composé est susceptible de s'adsorber en une monocouche.

3.4. « Rubbing on » ou gommage.

Langmuir et Blodgett [10], Woog [15] ont montré qu'un excès de lubrifiant déposé sur une surface solide propre, et frotté ensuite avec de nombreuses pièces de tissu propre, conduit à une monocouche. Lors de ce procédé, les molécules polaires sont amenés en contact intime avec le solide, et s'attachent si fortement à sa surface qu'elles ne sont plus enlevées ; les molécules en excès, qui ne sont pas directement rattachées au métal, sont peu retenues et peuvent être enlevées facilement. Le film déposé est monomoléculaire. Un examen par diffraction électronique montre que les molécules dans un tel film sont orientées normalement à la surface (Germer et Storks [11]).

En pratique la surface est tout d'abord « tartinée » avec le composé solide et puis « gommée » avec un chiffon. Il faut remarquer que le gommage est souvent utilisé, soit pour enlever un excès sur un film obtenu par une autre méthode déjà citée, soit pour donner un meilleur ancrage à une couche du type de Langmuir-Blodgett.

4. MÉTHODE DE LANGMUIR-BLODGETT

Langmuir et Blodgett [12] ont développé une méthode ingénieuse d'application de couches monomoléculaires et multimoléculaires sur les surfaces solides. Lorsqu'un solide est trempé dans un liquide recouvert d'une couche monomoléculaire et ensuite retiré, sa surface se recouvre de cette couche. Ce procédé permet de déposer par plusieurs cycles d'immersion et d'émersion, un nombre connu de couches.

L'appareil est constitué par un bac de Langmuir (fig. 3) complètement rempli d'eau, à température contrôlée. Un échantillon est abaissé et élevé d'un mouvement lent et uniforme tout en étant maintenu vertical.

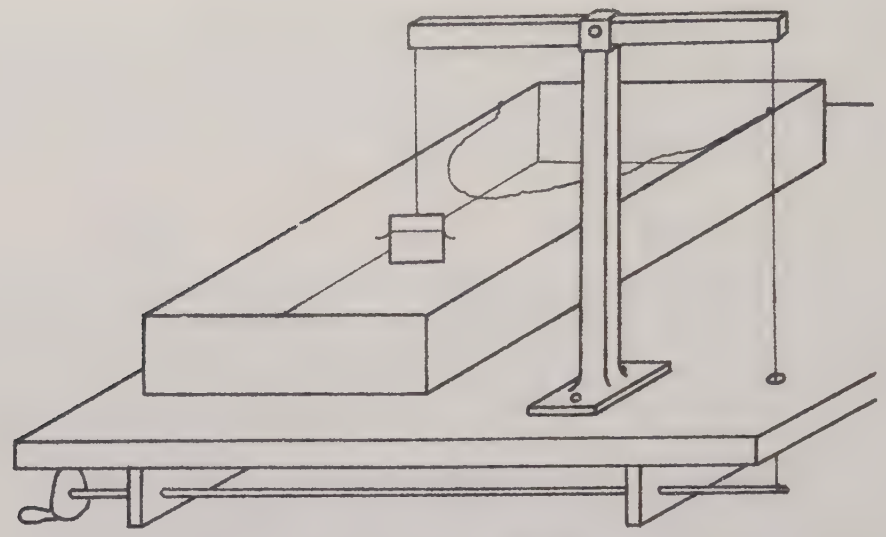


FIG. 3. — Bac de Langmuir.

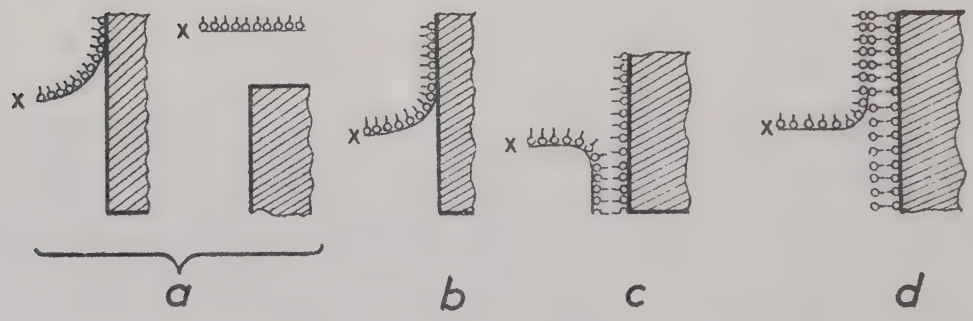


FIG. 4. — Dépôt d'une couche multimoléculaire (processus *b*) :

a) aucun dépôt n'a lieu pendant le premier trempage ;
b) la première monocouche est déposée pendant le premier détrempage ;
c) dépôt de la deuxième couche pendant la seconde immersion ;
d) dépôt de la troisième couche pendant le second détrempage.

La lettre X fixe la position horizontale du niveau du liquide.

Une monocouche est formée à la surface de l'eau de la façon suivante : le composé (insoluble dans l'eau) est dissous dans un solvant volatil (par exemple 1 partie d'acide stéarique dans 300 parties de benzène).

La quantité de solution nécessaire à former la monocouche est alors mise à la surface de l'eau.

La couche monomoléculaire est obtenue après évaporation complète du solvant. Les couches doivent être transférées sur le solide sous une pression de film constante. La surface de l'eau du bac est séparée en deux parties par un fin fil de soie, mobile. La monocouche est déposée d'un côté et une goutte d'huile appelée « piston oil » est mise de l'autre. Cette huile forme d'une part une lentille liquide et d'autre part un film exerçant une pression constante sur le fil. Cette huile pourra être par exemple de l'acide oléique exerçant une pression de film de 29 dyn/cm, de l'huile de castor (20,7 dyn/cm), du tricrésylphosphate (10 dyn/cm).

Chaque couche transférée sur le solide utilise une partie de la monocouche déposée sur l'eau, si bien que l'aire gagnée par le piston à huile est égale à l'aire totale de la plaque sur ses deux faces.

Trois processus de formation des films ont été mis en évidence, à savoir :

a) transfert du film, du liquide au solide, durant les opérations d'immersion seulement ;

b) transfert durant chacune des immersions et émersions ;

c) transfert durant les opérations d'émersion seulement.

Les conditions physico-chimiques de l'expérience fixent le processus [13].

La figure 4 illustre le processus *b*.

5. CONCLUSIONS. CHOIX D'UNE MÉTHODE

Les couches de Langmuir-Blodgett sont très souvent utilisées comme étalons quantitatifs de couches monomoléculaires ; mais comme elles reposent, tel un tapis, sur les aspérités du solide, elles possèdent de médiocres propriétés de frottement.

Toutes les autres méthodes font intervenir le phénomène d'adsorption et donnent des couches comparables. La méthode par retrait fait intervenir un solvant qui peut éventuellement être emprisonné dans le film [3]. Les dépôts obtenus à partir du composé pur en phase solide, liquide ou vapeur conduisent à des couches chimiquement pures.

Le choix entre toutes ces méthodes se fera en fonction des constantes du composé à déposer (point de fusion, point d'ébullition, solubilité dans les solvants, insolubilité dans l'eau, etc.). L'expérience montre que, dans tous les cas, il est bon de terminer le dépôt par un « gommage » qui élimine les excès éventuels.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DEVAUX (H.). — Extrait du *Journal de Physique*, juin 1904.

[2] BIGELOW (W. C.), PICKETT (D. L.) et ZISMAN (W. A.). — *J. Colloid Sci.*, 1, 513, 1946.

[3] ZISMAN (W. A.). — The relation of chemical constitution to the wetting and spreading of liquids on solids. Presented at the decennial symposium of naval research, Washington DC, *U. S. Government Printing Office*, mars 1957.

[4] COURTNEY-PRATT (J. S.). — *Proc. Roy. Soc.*, A 212, 506, 1951.

[5] GIBBS (J. W.). — Collected works, *Longmans green*, New York, vol. I, 1928.

[6] AKMATOV (A. S.). — Molecular physics of boundary friction, *Israel program for scientific translations*, 1966.

[7] HARDY. — Collected Scientific Papers, *Cambridge University Press*, 1936.

[8] CHAPMAN (J. A.) et TABOR (D.). — *Proc. Roy. Soc.*, A 242, 96-107, 1957.

[9] BIGELOW (W. C.), GLASS (E.) et ZISMAN (W. A.). — *J. Colloid Sci.*, 2, 563, 1947.

[10] BLODGETT (K. B.) et LANGMUIR (I.). — *Phys. Rev.*, 51, 964, 1937.

[11] GERMER (L. H.) et STORKS (K. H.). — *Phys. Rev.*, 55, 648, 1939.

[12] BLODGETT (K. B.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1007-1022, 1935.

[13] BIKERMAN (J. J.). — *Proc. Roy. Soc.*, A 170, 130, 1939.

[14] LANGMUIR (I.). — Collected works, *Pergamon Press*, vol. 9, 1961.

[15] WOOG (P.). — Contribution à l'étude du graissage, *Delagrave*, Paris, 1926.

Manuscrit reçu en juillet 1973.

[illegible] (*)

M. JACQUET, J. CHAPPUIS et JM. GEORGES.

Texte à paraître dans la REVUE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
(numéro de juillet-août 1974)

SOMMAIRE

Ce texte a pour but de donner un aperçu des différentes méthodes les plus couramment utilisées dans l'étude des films monomoléculaires adsorbés sur un substrat massif et d'orienter l'utilisateur vers l'une ou l'autre de ces méthodes. Pour chacune d'elles, le fondement théorique, l'information fournie et la sensibilité de la mesure sont précisés. Une des difficultés réside dans le fait que les échantillons utilisés sont massifs et que les quantités adsorbées mises en jeu sont de ce fait toujours extrêmement petites.

* Ce travail fait partie d'études bibliographiques financées par la D.G.R.S.T. et la D.R.M.E.

Les couches de molécules de type "polaire - non polaire" adsorbées sur les pièces frottantes des mécanismes fonctionnant en régime de lubrification limite, jouent un rôle très important en diminuant le frottement et l'usure des surfaces solides-solide. De telles molécules constituent en général les additifs antiusures des lubrifiants commerciaux. De nombreux travaux fondamentaux, en lubrification limite, concernent l'étude des propriétés lubrifiantes des couches monomoléculaires réalisées avec de telles molécules adsorbées sur un substrat. Un certain nombre de techniques [1] permettent en effet de déposer ces couches sur les solides. Dans les études utilisant ces couches, l'interprétation des résultats est liée à une bonne connaissance des caractéristiques du film monomoléculaire. Ces caractéristiques sont :

- La quantité de molécules du type "polaire - non polaire" composant la monocouche. La mesure de cette quantité peut dans certain cas se ramener à une mesure de l'épaisseur du film.
- La structure de la couche.
- La nature de la liaison entre les molécules de la monocouche et le substrat.

Une des difficultés réside dans le fait que les échantillons utilisés sont massifs et que les quantités adsorbées mise en jeu sont de ce fait toujours extrêmement petites.

I - MESURES QUANTITATIVES

1.1. Méthode des radiotraceurs

Les composés étudiés en lubrification limite sont essentiellement des molécules organiques composées d'un groupement et d'une chaine hydrocarbonée non polaire, du type "polaire - non polaire". Lorsqu'elles sont marquées au ^{14}C, la quantité de ce composé contenu dans la monocouche est déterminée par la mesure du taux de comptage de la couche. Un atome de ^{14}C se désintègre en émettant un électron d'origine nucléaire (rayonnement β^-) et, le nombre de désintégrations par seconde (activité) est proportionnel au nombre n d'atomes de ^{14}C :

$$a = \lambda n$$

a : activité de la substance.
λ : constante radioactive.
n : nombre d'atomes de ^{14}C.

La désintégration du ^{14}C est très lente (période T = 5730 ans) si bien que l'on peut considérer n constant pendant la durée d'une expérience.
L'activité a, ou plutôt le taux de comptage C proportionnel à a, est mesuré à l'aide d'un compteur de rayonnements.

$$c = Ka$$

c : taux de comptage.
K : rendement du comptage.
a : activité.

Ainsi, après étalonnage le nombre de molécules N (ou quantité de substance) est proportionnel au taux de comptage.

$$N = K C$$

Cette mesure est très sensible (10^{-11} g, à titre de comparaison signalons qu'une monocouche d'acide stéarique pèse $2\ 10^{-7}$ g/cm^2) et très précise (quelques %). Ce procédé permet une mesure de la quantité de substance adsorbée sur tout matériau à condition d'opérer un étalonnage préalable (pour déterminer K) puisque la rétrodiffusion du rayonnement β^- émis dépend du numéro atomique des éléments constituant le substrat. L'étalonnage peut se faire en déposant sur la surface une goutte de volume connu d'une solution de titre connu de la substance radioactive dissoute dans un solvant très volatil. La mesure se fait après évaporation du solvant.

1.2. Méthode gravimétrique au moyen d'une balance à quartz

La technique utilise le fait qu'un quartz piézoélectrique convenablement excité électriquement, vibre mécaniquement à une fréquence qui dépend essentiellement de la masse en mouvement. Technologiquement, on utilise une pastille de quartz convenablement taillée de 1 à 2 cm de diamètre, recouverte sur chacune de ses faces d'un dépôt métallique de faible épaisseur obtenue par évaporation sous vide. Ces dépôts constituent les électrodes métalliques servant à exciter le quartz. La masse en mouvement dont dépend la fréquence de vibration du quartz comprend la masse de la pastille de quartz, la masse des électrodes métalliques, et éventuellement la masse des couches adsorbées sur ces électrodes. Ainsi pour étudier l'adsorption d'un composé sur un métal, les électrodes sont réalisées avec le métal considéré ; on étudie alors les variations de fréquence résultant d'une adsorption sur les électrodes.

La chaine de mesure comprend (figure 1)
- Une alimentation stabilisée.
- Un oscillateur.
- Un résonateur (quartz).
- Un fréquencemètre digital.
- Une imprimante (ou un convertisseur et une table traçante).

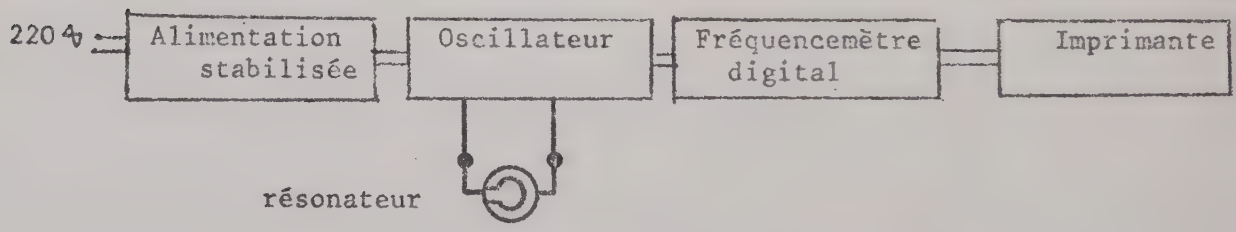


figure 1

Le résonateur pilote l'oscillateur à une fréquence fr ; si on dépose sur ses électrodes une certaine masse, la fréquence du résonateur varie d'une valeur f, liée à la variation de masse par la relation de Sauerbrey [2]

$$f = - \frac{fr^2}{Np} \frac{\Delta m}{F}$$

Δf : variation de fréquence (Hz).
fr : fréquence propre de la lame de quartz (Hz).
N : constante de fréquence relative à la coupe du quartz.
ρ : densité du quartz.
Δm : masse déposée sur le quartz (g).
F : superficie vibrante du quartz = superficie des électrodes (cm^2)

Avec une sensibilité sur Δf de $5\ 10^{-2}$ Hertz et en utilisant un quartz dont la surface totale est de 2 cm^2 on peut mesurer des variations de masse de $4\ 10^{-9}$ g. Pour fixer les idées, la sensibilité représente 1% d'une couche monomoléculaire compacte d'acide stéarique.
Remarquons enfin que l'adsorption d'un composé sur un film métallique déposé par sputtering ou évaporation sous vide peut être différente de l'adsorption sur le même métal à l'état massif.

II - MESURE DE L'EPAISSEUR DES FILMS MONOMOLECULAIRES

2.1. Résistance électrique de contact

La résistance électrique de contact est mesurée lors du contact entre deux solides conducteurs. Le principe de la mesure est schématisé sur la figure 2.

Figure 2. (voir page 69)

Deux cas sont à considérer :
- Lorsque les films lubrifiants sont suffisamment épais (épaisseur supérieure à 20 Å), la résistance de contact est la somme de deux termes :
  . Un terme dit "de constriction" ou "d'étranglement", dû au fait que les lignes de contact doivent converger pour passer d'un solide à un autre.
  . Un terme additionnel dû à la présence du film lubrifiant, de résistivité donnée.
  Dans ce cas, le problème peut être théoriquement résolu à l'aide des lois de la physique classique. Du point de vue pratique, les résultats sont difficilement interprétables, car en général ni la surface, ni la distribution, dans le plan, de l'aire réelle de contact, ne sont connues.
- Lorsque les films lubrifiants ont une épaisseur inférieure à 20 Å, il apparaît un courant supplémentaire dit "d'effet tunnel", interprété à l'aide des lois de la mécanique quantique. Il est alors extrêmement difficile, lors des manipulations, de faire la part des différents phénomènes.

De manière générale, la mesure de la résistance de contact est un moyen d'investigation utile dans l'étude qualitative des phénomènes de lubrification et de frottement. Elle peut fournir des renseignements sur la présence ou l'absence d'un film lubrifiant, mais dans l'état actuel elle ne peut donner des résultats quantitatifs.

2.2. Interférométrie à ondes multiples

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier les films déposés sur les solides est basé sur le principe de l'interféromètre à

ondes multiples (interféromètre du type "Pérot et Fabry").
Rappelons brièvement ce principe.
Soit deux surfaces planes parallèles, partiellement réfléchissantes, séparées par un milieu de faible épaisseur t, et dont l'incice de réfraction est μ. Si le système est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique (longueur d'onde λ et angle d'incidence $\emptyset$), il apparaît un système de franges en réflexion et en transmission, lorsqu'une certaine condition de phase est vérifiée. Pour les franges brillantes en transmission (maxima d'intensité), cette condition est :

$$2 \mu t \cos \emptyset = n \lambda \qquad (1)$$

où n est un nombre entier.
L'intensité totale I, somme des intensités correspondant à tous les rayons lumineux transmis, peut être calculée en tenant compte des déphasages introduits par les réflexions successives de la lumière entre les deux surfaces, et du coefficient de réflexion R de celles-ci. L'expression obtenue est la fonction d'Airy, dont l'analyse montre que I varie avec $\emptyset$ (λ, n, μ et t restant constants), c'est-à-dire qu'il apparaît des franges en transmission. Il est également possible de montrer, d'une part que les franges sont très fines et très nettes (bien contractées) lorsque R est élevé (par exemple de l'ordre de 0,9), et d'autre part que l'intensité des franges brillantes varie le plus rapidement lorsque l'intensité totale transmise (pour un angle d'incidence donnée) est égale à la moitié de l'intensité maximale. La technique d'interférométrie à ondes multiples, développée par TOLANSKY [3] qui l'a adaptée à l'étude des surfaces, a été reprise par COURTNEY-PRATT [4]. Cet auteur, dans une expérience fondamentale, a mis en évidence l'intérêt qu'elle présente dans la détermination de l'épaisseur des films adsorbés à la surface des solides.
COURTNEY-PRATT [4] dépose, par retrait à partir d'une solution, une monocouche d'acide stéarique sur une partie de l'une des faces d'une lame de mica, dont l'indice de réfraction est μ (figure 3).

Figure 3. Expérience de COURTNEY-PRATT

(voir page 70)

Puis les deux faces de la lame de mica sont argentées par évaporation sous vide, afin de former un interféromètre ayant un coefficient de réflexion élevé. La face I de l'interféromètre ainsi est prise comme surface de référence.

Une évaluation de l'épaisseur du film d'acide stéarique, est faite en éclairant le système en lumière blanche, à l'incidence normale. L'utilisation des franges d'interférence données par les longueurs d'onde les plus fortement transmises, permet de mesurer le décalage entre les franges dues à la partie A et celles dues à la partie B de l'interféromètre, et d'en déduire l'épaisseur du film d'acide stéarique ayant provoqué ce décalage. En procédant ainsi, COURTNEY-PRATT trouve une épaisseur qui correspond, à 25% près, à la longueur d'une molécule d'acide stéarique (longueur évaluée à l'aide d'une technique de rayons X), et conclut donc que le film, déposé sur la lame de mica, est monomoléculaire.

2.3. Microscopie électronique

La microscopie électronique par transmission est une méthode directe, à priori, relativement précise. Malheureusement cette technique n'est applicable que dans un nombre de cas assez limité, tel que le dépôt de molécules d'acide gras sur un film de collodion. Par contre le microscope à balayage travaille en réflexion et l'observation de couches déposées sur un échantillon massif est possible.
Lorsque la technique est utilisable, il faut faire un "étalonnage" préalable, c'est-à-dire photographier une monocouche déposée sur un substrat, la monocouche ayant été identifiée et obtenue par une autre méthode. Cette "photographie de référence" est ensuite comparée à celle obtenue avec le système étudié. Si l'aspect est le même, il suffit, par exemple, de quadriller la photographie donnée par le système, et de compter les carrés occupés par les molécules adsorbées. De cette façon, il est possible de trouver le pourcentage de monocouche déposée à la surface considérée.
Cette méthode donne, en fait, un ordre de grandeur de l'épaisseur du film, car une partie de cette technique fait appel à une analyse "visuelle" de l'expérimentateur. En conséquence, il est difficile d'effectuer une comparaison précise entre la photographie de référence et la photographie du système étudié.

2.4. Ellipsométrie

L'épaisseur d'un film, de quelques Å d'épaisseur, recouvrant une surface métallique polie, peut être déterminée directement par une mesure de l'ellipticité de la lumière après réflexion sur la surface [5] . Si la lumière incidente, polarisée linéairement dans un plan faisant un angle différent de 0° ou 90° avec le plan d'incidence, frappe une surface métallique, la lumière réfléchie est polarisée elliptiquement. La forme et l'orientation de l'ellipse dépend de l'angle d'incidence et des caractéristiques optiques du métal. Quand un film mince transparent recouvre la surface métallique, les paramètres de l'ellipse sont modifiés. La grandeur de ces modifications permet de déterminer l'épaisseur du film.
La mesure est très délicate ; la précision annoncée par D. Den Engalsen pour la mesure de l'épaisseur d'une monocouche d'acide arachique est de l'ordre de 5%.

III - ETUDE STRUCTURALE

3.1. Diffraction de rayons X

Les principaux auteurs ayant étudié la structure des films déposés sur un substrat sont MULLER et TRILLAT. MULLER [7] , dans un important travail théorique, a déterminé la structure des molécules d'hydrocarbures telles que les paraffines. Cette

technique permet de déterminer avec une grande précision, les constantes dimensionnelles des molécules d'un film. Toutefois, le nombre de cas où une telle technique est applicable, est assez limité. Un des inconvénients les plus fréquemment rencontrés est la superposition du spectre du film adsorbé et du spectre donné par le substrat, le second pouvant masquer partiellement le premier, et conduire à des difficultés supplémentaires d'interprétation. TRILLAT [8] a étudié ce problème de façon détaillée, et a mis au point un dispositif expérimental, éliminant cet inconvénient. Son appareil lui a permis d'étudier, en particulier, l'orientation des molécules d'acide palmitique en fonction de l'épaisseur du film déposé sur une lame de verre [9] . Cette technique est utilisable seulement pour la détermination de la structure de films adsorbés multimoléculaires.
En pratique, de très grandes précautions expérimentales sont nécessaires pour obtenir des spectres, dont l'interprétation est souvent complexe. Les renseignements apportés par ces méthodes concernent uniquement la structure du film, mais ne permettent pas de préciser si le film est monomoléculaire. Cependant, l'intérêt de ces techniques réside dans le fait qu'elles fournissent des renseignements (dont le plus importants sont les dimensions des molécules) servant de données de référence pour d'autres méthodes, en particulier, celles mettant en évidence l'existence d'un film monomoléculaire.

3.2. Diffraction électronique

Le principe de la diffraction électronique est le même que celui de la diffraction de rayons X. Le principal avantage qu'elle présente par rapport à la diffraction de rayons X est le faible pouvoir de pénétration des électrons ce qui permet d'analyser uniquement les couches superficielles. Ainsi, par exemple, si l'énergie des électrons est 40 eV, la couche atteinte par le faisceau incident à une épaisseur de 20 Å.
De nombreux auteurs tels que BRUMMAGE [10] , GERMER et STORKS [11] , CHAPMAN et TABOR [12] ont mené différentes recherches sur la structure et l'orientation des molécules à l'aide de cette méthode, mais ils se sont souvent heurtés à des difficultés d'interprétation des spectres. Ainsi, selon TABOR, dans le cas d'un film d'acide gras déposé sur une lame de mica, où le spectre est pourtant très net, il n'est pas possible d'affirmer avec certitude, que ce spectre caractérise une monocouche. Toutefois, cet auteur a pu déterminer la distance séparant deux molécules latérales du film [12], comme l'a fait MULLER, par les rayons X (cf. paragraphe 3.1.).
Dans cette méthode, le facteur expérimental jouant le rôle le plus important, est la rugosité de la surface. En effet, dans le cas d'une surface insuffisamment polie, l'interprétation des spectres devient problématique.
En conclusion, la diffraction électronique donne des renseignements de même nature que ceux fournis par diffraction de rayons X. Autrement dit, elle permet d'étudier la structure des molécules composant les films et celle des films eux-mêmes, mais non leur épaisseur.

3.3. Mouillage angle de contact

Le comportement d'un liquide témoin vis à vis d'une surface, permet d'obtenir des renseignements concernant la surface, ou les films adsorbés qui la recouvrent. On caractérise ce comportement par la valeur maximale θ_A appelée "Advancing Angle" et la valeur minimale θ_R appelée "Receeding Angle" que peut prendre l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur la surface ; θ est défini par la figure 4.

Figure 4. (voir page 71)

Un grand nombre de techniques permet d'obtenir avec précision les valeurs θ_A et θ_B ; les plus simples consistent en des mesures directes, mais une méthode tensiométrique décrite par ailleurs [20] peut également être utilisée. En utilisant des couches monomoléculaires déposées sur des surfaces solides, l'angle de contact d'un liquide de grande tension de surface est sensible à de petites différences de la densité, de la structure et des molécules dans la couche. L'angle de contact est donc une fonction de plusieurs variables caractérisant le film.
Si l'on s'intéresse surtout à la densité des molécules dans le film monomoléculaire, on prendra de préférence comme liquide témoin le diiodure de méthylène CH_2I_2. Ce liquide constitué de molécules de grand diamètre moléculaire a peu tendance à pénétrer dans les pores entre les molécules du film et ne dépend pratiquement pas de la structure du film.

Figure 5. Variation de l'angle de contact du diiodure de méthylène en fonction de la surface recouverte par l'acide stéarique (d'après TIMMONS)

(voir page 72)

TIMMONS et PATTERSON [13] on étudié la formation d'une monocouche d'acide stéarique sur du fer en fonction du temps. Ils ont établi une correspondance entre l'angle de contact et le nombre de monocouches (déterminé à l'aide de radiotraceurs). Cette correspondance permet, après étalonnage, de trouver le nombre de molécules par unite de surface dans le cas d'une monocouche (figure 5). Des monocouches d'acide gras, d'alcools gras, d'amines gras comportant des chaines hydrocarbonées contenant plus de 12 atomes de carbones présentent toujours avec le diiodure de méthylène un angle θ_A égal à 69° à 70°, si elles sont compactes un angle inférieur caractérise une monocouche non complète.
Si l'on s'intéresse à la structure du film il sera alors préférable de choisir l'eau distillée comme liquide témoin. Les molécules d'eau de plus petit diamètre moléculaire sont capables de pénétrer dans les pores entre les molécules du film [14]. Afin de faire la part des fluctuations des angles de contact, dues à des variations de la densité ou de la structure du film, il est alors nécessaire de connaitre la quantité de molécules dans la monocouche par une autre méthode. Une étude faite au laboratoire [15] en utilisant simultanément les radiotraceurs et le mouillage par l'eau distillée, a permis de suivre l'évolution dans le temps d'une monocouche d'acide stéarique stockée sous différentes ambiances. Alors que la densité d'acide stéarique dans le film était constante, la structure du film évoluait dans le temps, d'autant plus rapidement que la teneur en eau du milieu dans lequel les échantillons étaient stockés, était plus importante. Nous avions été amenés à conclure que des films présentant des pores entre les molécules pouvaient se gorger d'eau.

IV - ETUDE DE LA LIAISON ENTRE L'ADSORBAT ET L'ADSORBANT

4.1. Potentiel de contact

Le potentiel de surface est très sensible à l'état de propreté de la surface, et varie de façon importante au cours de l'adsorption d'ions, d'atomes ou de molécules sur le solide. Il est donc intéressant de mesurer ses variations qui peuvent donner des informations de natures diverses (orientation des molécules, force de leur liaison avec la surface) sur l'interface adsorbat-adsorbant.
La méthode la plus utilisée pour mesurer les variations du potentiel de surface est la méthode du potentiel de contact mise au point et développée par ZISMAN [16] et ses collaborateurs pour étudier l'adsorption des acides gras et amines gras sur les solides.
Le principe de la mesure est le suivant. Lorsque deux solides A et B, à la même température, sont en contact électronique, il apparait une différence de potentiel entre A et B (appelée différence de potentiel de contact DPC). Le solide B est "inerte" vis à vis des composés adsorbés à sa surface ; son potentiel de surface reste alors constant. Si un film est déposé sur le solide A, la différence de potentiel de contact ΔV entre A et B varie et cette variation est égale uniquement à la variation du potentiel de surface du solide A.
La différence de potentiel de contact ΔV due à l'adsorption d'une monocouche provient du fait que chaque molécule adsorbée possède un ou plusieurs dipoles électrostatiques orientés.

L'équation de Helmholtz

$$\Delta V = 4 \pi n \mu p$$

relie ΔV à n, nombre de molécules par unité d'aire et à μp, composante perpendiculaire de tous les moments dipolaires apparaissant au cours de l'adsorption. En pratique, l'interprétation de μp est complexe puisque cette valeur représente la somme des valeurs de plusieurs moments dipolaires qui comprennent :

- Les dipoles électrostatiques permanents des molécules adsorbées.
- Les effets dus à la polarisation induite des molécules par la proximité de la surface du métal.
- Les effets de polarisation des molécules dus aux effets inductifs mutuels entre les molécules voisines.

La valeur de μp peut être calculée en déterminant ΔV par la mesure du potentiel de contact et en évaluant n à l'aide d'une autre méthode (radiotraceurs par exemple).
Inversement si μp est connu (étalonnage préalable), la mesure de ΔV permet de calculer la densité de recouvrement n.

4.2. Spectroscopie infrarouge

Le déplacement des bandes d'absorption du rayonnement infrarouge d'un composé adsorbé, par rapport à celles du même composé en masse, causé par l'adsorption de ce composé, renseigne sur sa liaison avec la surface.
Même les appareils les plus performants utilisant les techniques classiques d'analyse spectroscopique infrarouge des films minces (réflexion totale atténuée (ATR) ou reflexion multiple interne atténuée (FMIR)) ne sont pas suffisamment sensibles pour l'étude des films monomoléculaires.
Certains auteurs (FRANCIS et ELLISON [17], GREENLER [18]) ont étudié le problème de l'analyse des monocouches par réflexions spéculaires multiples. Ils précisent les conditions de travail optimales (angle d'incidence, nombre de réflexions, polarisation de la lumière, forme des cellules de mesure, etc...). Cependant les spectres sont difficilement interprétables car les bandes d'absorption se distinguent difficilement du bruit de fond.
Plus récemment, INOUE et LOW [19] ont réalisé un spectromètre interférentiel à transformée de Fourier extrèmement sensible puisque l'énergie lumineuse n'est pas limitée par une fente comme dans le cas d'un spectromètre dispersif. De plus le rapport signal/bruit peut être amélioré dans des proportions considérables en additionnant un grand nombre de spectres (quelques milliers) puisque le temps d'obtention d'un sepctre est de l'ordre d'une seconde. Actuellement un spectromètre à transformée de Fourier plus performant que celui de Low est commercialisé :

- Résolution maximale = 0,3 cm^{-1}.
- Très grande sensibilité.
- Vitesse de mesure 300 fois plus élevée que celle des meilleurs spectromètres dispersifs.
- Domaine spectral : 0,65 - 1000 cm^{-1}.

La spectroscopie infrarouge, très peu utilisée jusqu'à maintenant dans l'analyse des films monomoléculaires adsorbés sur des échantillons massifs opaques, par suite de l'absence d'appareils suffisamment sensibles, devient l'un des moyens les mieux adaptés dans l'étude des liaisons adsorbat-adsorbant.

4.3. E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

La spectroscopie E.S.C.A. est une analyse en énergie des électrons émis par un échantillon sous l'impact d'un rayonnement X. L'émission des électrons ou photoémission s'applique aux électrons des niveaux profonds et aux électrons de valence. Un électron interne est éjecté sous l'impact d'un photon d'énergie $h\nu$, si son énergie de liaison E_l est telle que $E_l < h\nu$. Les énergies des niveaux internes étant pour un solide mesurées à partir du niveau de Fermi, il faudra rajouter le travail d'extraction $e\Phi_s$ de ce solide ; la condition d'ionisation étant alors :

$$h\nu > E_l + e\Phi_s$$

Dans ce processus toute l'énergie du photon est transférée au photoélectron qui acquiert l'énergie E_c que l'on mesure à l'aide d'un analyseur à électrons.

$$E_c = h\nu - e\Phi_A - E_l$$

$e\Phi_A$: travail d'extraction du métal constituant l'analyseur.
L'extraction des électrons internes s'accompagne de l'émission de rayons X et d'électrons Auger ; toutefois nous nous intéressons uniquement aux électrons directement éjectés. La source d'excitation étant monochromatique, l'énergie cinétique des électrons émis dépend uniquement de E_l donc de l'atome émetteur. Par conséquent la spectroscopie E.S.C.A. permet de faire une analyse élémentaire superficielle de l'échantillon. Mais, en fait, les atomes voisins de l'atome émetteur modifient E_l et le déplacement des pics en énergies des électrons émis par un atome, renseigne sur la liaison chimique de cet atome avec ses voisins.
La distribution des électrons de valence éjectés reproduit la densité d'états occupés dans la bande de valence.
Les électrons émis ont un faible pouvoir de pénétration dans la matière si bien que les électrons reçus par le spectromètre proviennent des 20 premiers Å de la surface et renseignent donc sur la couche superficielle d'une profondeur de 20 Å. La spectroscopie E.S.C.A. convient donc particulièrement pour l'analyse des monocouches de composés organiques adsorbés sur les métaux ; c'est une méthode récente, peu de résultats ont été publiés.

V - CONCLUSIONS - CHOIX D'UNE TECHNIQUE

Chacune des techniques décrites donne un renseignement fragmentaire sur la couche monomoléculaire étudiée. Le choix de la technique dépendra donc de l'information que l'on désire sur la couche. Une connaissance approfondie de cette couche nécessite l'emploi de plusieurs techniques complémentaires.

Les techniques de mesures quantitatives sont très souvent utilisées parce qu'elles sont faciles à mettre en oeuvre et donnent des résultats directement convertibles en nombre de molécules (ou en masse).

Les autres techniques sont plus difficiles d'emploi parce que la mesure est du même ordre de grandeur que la sensibilité de la méthode, ou parce que les résultats obtenus ne sont pas directement interprétables.

BIBLIOGRAPHIE

1 : J. CHAPPUIS, JM. GEORGES, Revue de l'I.F.P., vol. XXVIII, 617 (1973).
2 : H.K. PULKER, Le vide, 154, 150-157 (1971).
3 : S. TOLANSKY, Multiple beam interferometry of surfaces and films, Dover (1970).
4 : A.I. BAILEY, J.S. COURTNEY PRATT, Proc. Roy. Soc., London, A212, 505 (1951
5 : P. DRUDE, Ann. d. Physik u. Chemie, 39, 481 (1890).
A. ROJHEN, Rev. Sci. Inst., 16, 26 (1945).
Rev. Sci. Inst., 20, 66 (1949).
F. PARTOVI, J. of Optical Soc. of Am., 52, 918 (1962).
6 : D. DEN ENGELSEN, J. of Optical Soc. of Am., 61, 1460 (1971).
7 : A. MULLER, Proc. Roy. Soc., A210, 437 (1928).
8 : THIBAUD, J.J. TRILLAT, Z. Phys., 61, 816 (1930).
9 : J.J. TRILLAT, CR. Académie des Sciences, n° 180, 280 (1925).
10 : K.G. BRUMMAGE, Proc. Roy. Soc., 188, 414 (1947).
11 : L.H. GERMER, K.M. STORKS, Physical Review, 55, 648 (1939).
12 : J.A. CHAPMAN, D. TABOR, Proc. Roy. Soc., A242, 96 (1957).
13 : C.O. TIMMONS, R.L. PATTERSON, L.B. LOCKHART, J. Colloid and Interface Sci., 26, 120-127 (1968).
14 : C.O. TIMMONS, W.A. ZISMAN, J. Colloid and Interface Sci., 28, 106-117 (1968).
15 : J. CHAPPUIS, M. JACQUET, JM. GEORGES, CR. Académie des Sciences (à paraitre).
16 : W.A. ZISMAN, Rev. Sci. Inst., 3, 369 (1932).
17 : S.A. FRANCIS, A.M. ELLISON, J. Opt. Soc. Am., 49, 131 (1959).
18 : R.G. GREENLER, J. Chem. Phys., 44, 310 (1966).
R.G. GREENLER, J. Opt. Soc. Am., 57, 1062 (1967).
R.G. GREENLER, J. Chem. Phys., 50, 1963 (1969).
19 : M.J.D. LOW, H. INOUE, Anal. Chem., 36, 2397 (1964).
M.J.D. LOW, H. INOUE, Can. J. Chem., 43, 2047 (1965).
M.J.D. LOW, J. Chem. Educ., 43, 637 (1966).
20 : J. CHAPPUIS, JM. GEORGES, J. Chem. Phys. (à paraitre).

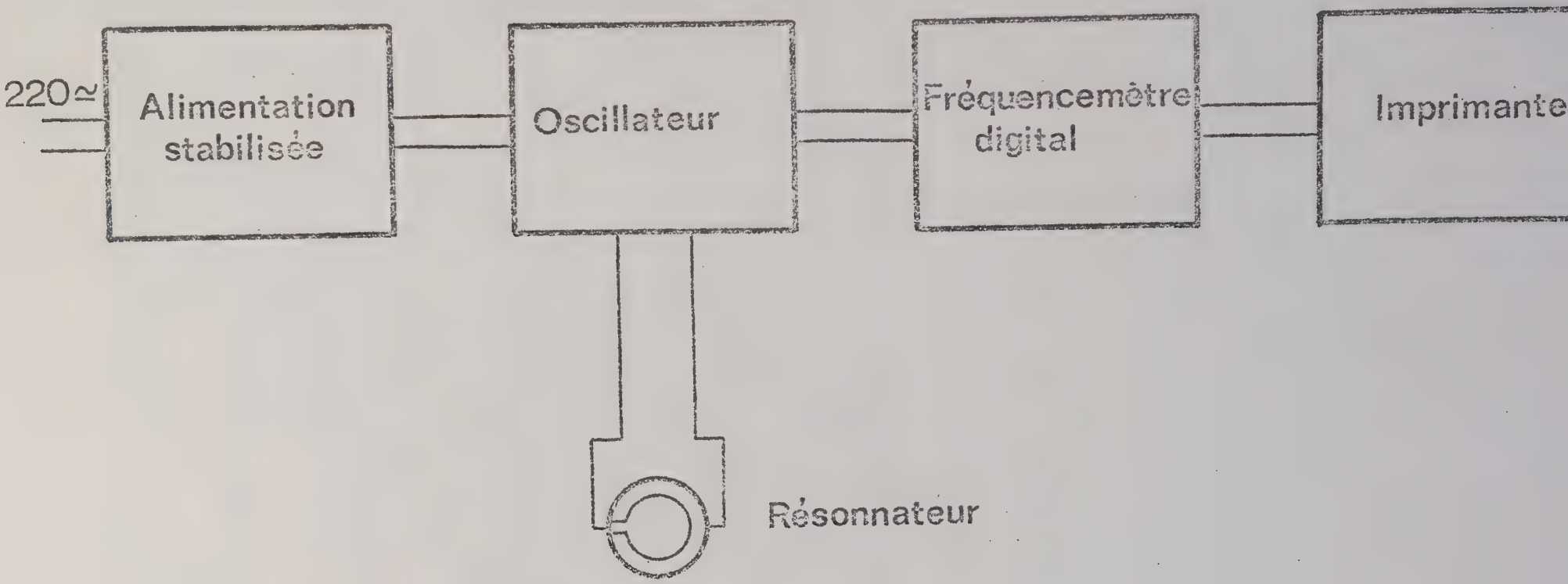

220 ≃
Alimentation stabilisée
Oscillateur
Fréquencemètre digital
Imprimante
Résonnateur

Figure 1

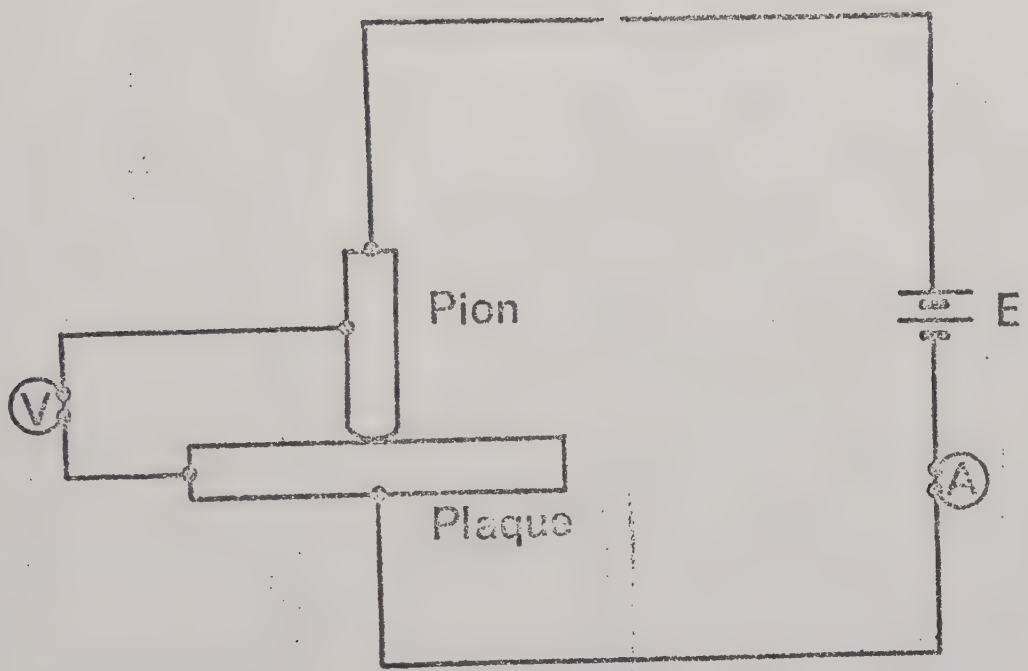


Figure 2

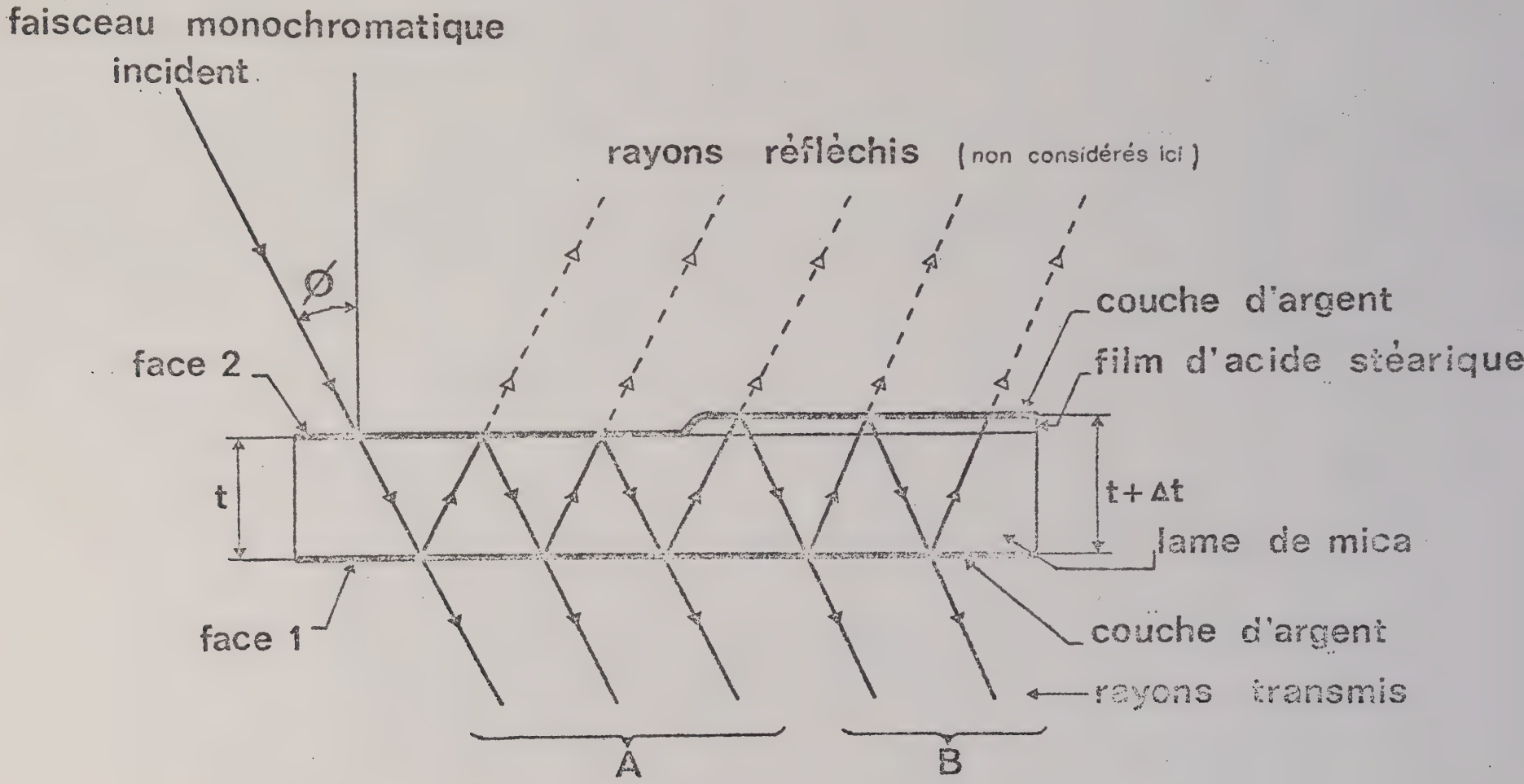

faisceau monochromatique
incident
rayons réfléchis (non considérés ici)
Ø
face 2
couche d'argent
film d'acide stéarique
t
t+Δt
lame de mica
face 1
couche d'argent
rayons transmis
A
B

Figure. 3

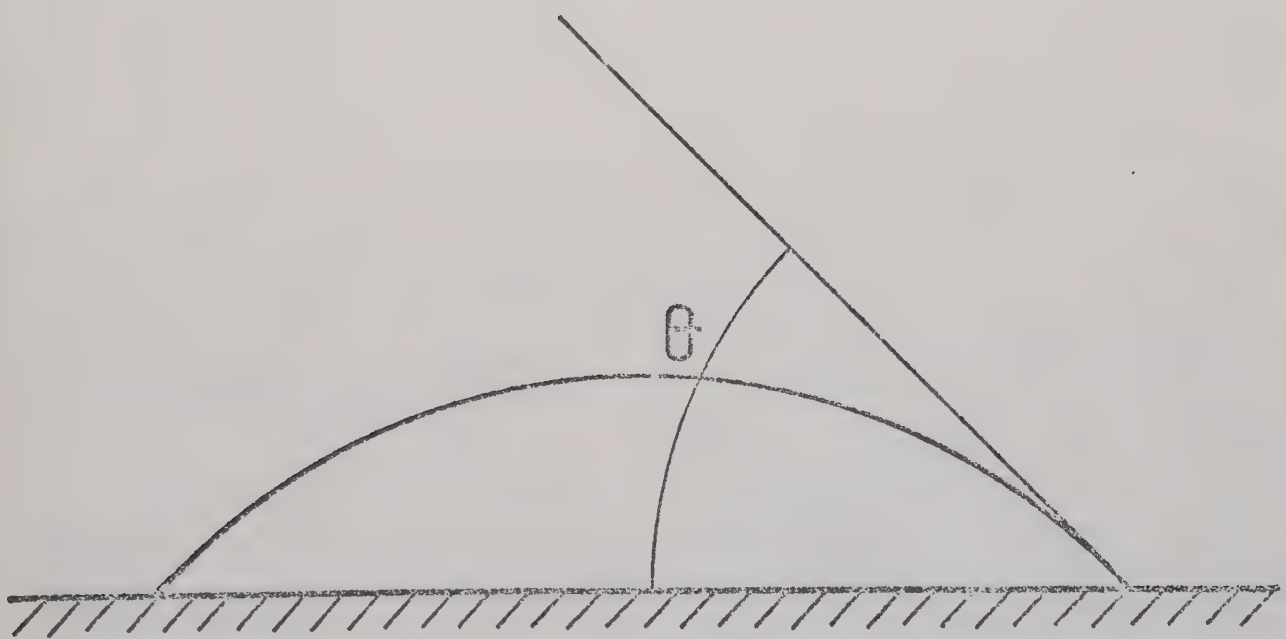


Figure 4

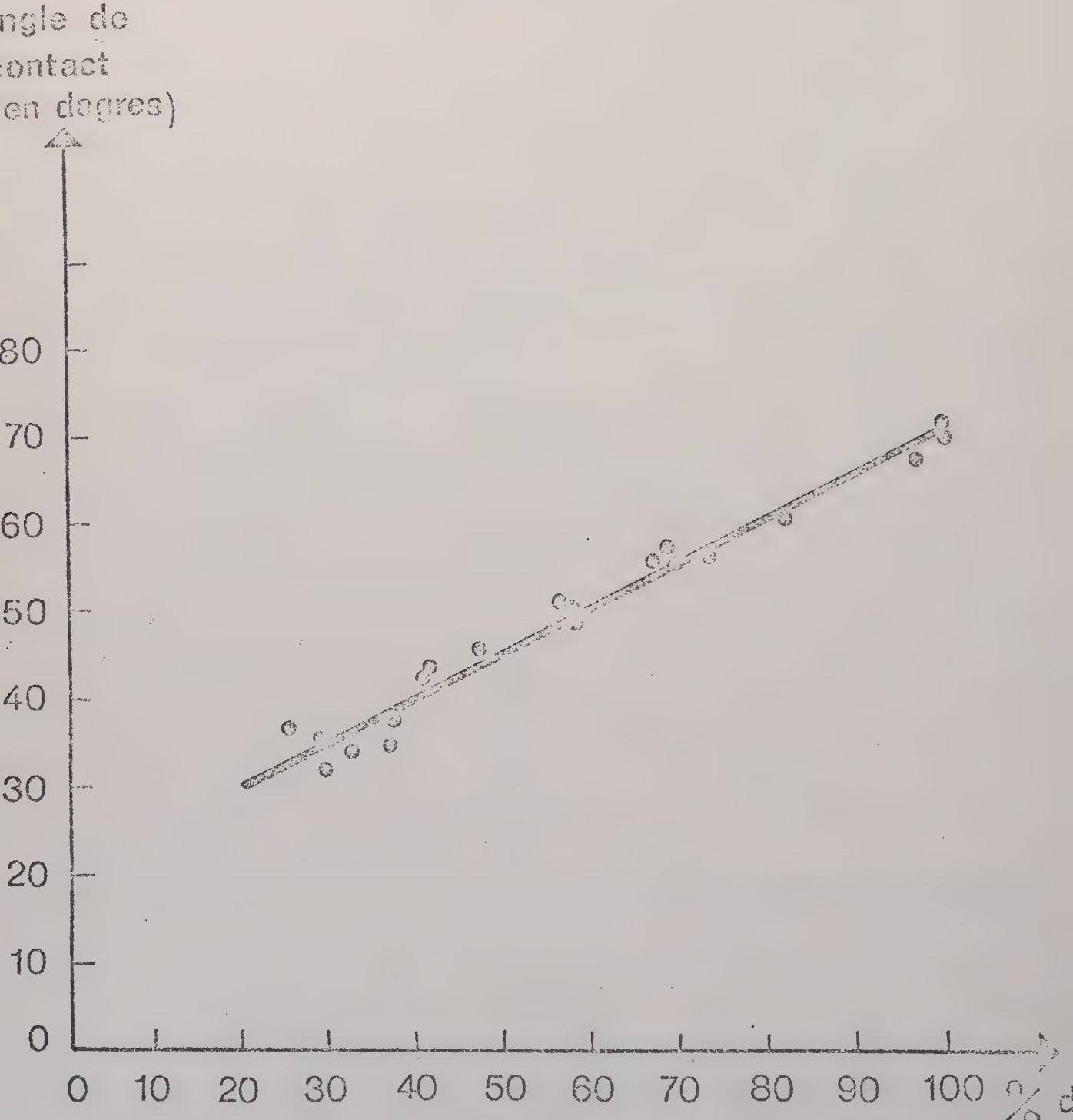

ngle de
ontact
en degres)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %
monocou

Figure 5

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1974, n° 4, p. 567.

N° 91. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MOUILLAGE. ANALYSE D'UNE MÉTHODE DE MESURE,

par Jacques Chappuis et Jean-Marie Georges.

(Laboratoire de Technologie des Surfaces, École Centrale de Lyon, 69130 Écully.)

(Manuscrit reçu le 2.10.73.)

SOMMAIRE

Une méthode de mesure de mouillage d'échantillons parallélépipédiques de section non négligeable, par la méthode tensiométrique, est décrite. Les courbes du mouillage et du démouillage complet de ces échantillons ont été étudiées et expliquées de façon approfondie.

Le développement conduisant à l'équation mathématique des courbes a été traité complètement.

L'utilisation pratique conduisant à l'obtention de l'angle de contact à l'avancement et de l'angle de contact au retrait (« advancing and receeding angle ») est possible pour des échantillons cylindriques comme pour des échantillons parallélépipédiques de toutes dimensions.

SUMMARY

It is described, a method of measuring the wetting of parallelepipedical samples, not negligeable in cross sections, by using a wetting tensiometer.

The curves of the complete wetting and dewetting, have been studied and explained in depth. The development leading to the mathematical equation of the curves has been completey treated.

The practical use, leading to the measure of the advancing and receeding contact anl es, is possible for cylindrical samples as well as for parallelepipedical ones, of all sizes.

PLAN

1. Introduction 567
1.1. Position du problème 567
1.2. Difficultés de mesures des angles de contact ... 567
1.3. Intérêt de cette méthode 568
2. Présentation de la méthode et conventions 568
2.1. Principe 568
2.2. Détail expérimental 568
2.3. Conventions 569
3. Analyse théorique 569
3.1. Nature des forces mesurées 569
3.2. Hauteurs des ménisques 570
3.3. Cas des arêtes 570
4. Signification physique des courbes obtenues 571
4.1. Illustration expérimentale 571
4.2. Courbes théoriques 571
4.3. Construction théorique d'une courbe 572
5. Utilisation 574
5.1. Choix des échantillons 574
5.2. Choix du liquide 574
5.3. Détermination de l'homogénéité de la pollution de la surface 574
5.4. Utilisation de la technique comme test de nettoyage 575
6. Bibliographie 575

1. — Introduction.

1.1. — *Position du problème.*

Le mouillage consiste à examiner le comportement d'un liquide témoin avec une surface solide. Ce comportement dépend bien entendu du liquide choisi, mais aussi de l'affinité que présente la surface solide avec le liquide. Une grandeur caractéristique de cette affinité est l'enthalpie libre d'adhésion liquide-solide, $W_{adh(L-S)}$ définie par J. Guastalla [1], comme le travail recueilli lors de la mise en contact de façon isotherme et réversible d'une unité de surface du solide indéformable, avec une unité de surface du liquide, ou encore comme le travail fourni lors de l'opération inverse. Tout comme Harkins [2], J. Guastalla [1] insiste sur le fait, qu'au moment du contact entre liquide et solide, le solide est déjà couvert avec une densité plus ou moins grande de molécules du liquide, adsorbées à partir de sa vapeur saturante.

L'enthalpie libre d'adhésion liquide-solide $W_{adh(L-S)}$ se définit indépendamment de toute autre grandeur et peut être prise comme grandeur de base. L'enthalpie libre d'adhésion dépend de la couche de molécules adsorbées sur la surface solide avant le contact de la vapeur saturante du liquide témoin. L'étude du mouillage ne peut conduire à une énergie d'adhésion du liquide au solide « vierge »; les grandeurs mesurées sont affectées, non seulement par la présence d'une couche de molécules plus ou moins dense adsorbée à partir de la vapeur du liquide, mais aussi par l'éventuelle pollution de la surface du solide par des molécules étrangères. Aussi utilise-t-on fréquemment une technique d'étude du mouillage pour tester la propreté d'un échantillon, ou la présence de films monomoléculaires ou non, volontairement déposés à la surface des solides; cette technique permet grâce à des séries d'essais comparatifs d'être renseigné sur la densité, l'orientation et la composition des molécules de la couche [3].

L'expérience la plus simple consiste à mesurer l'angle de contact d'une goutte de liquide témoin déposée à la surface d'un échantillon plan, poli, à tester [3, 4, 5, 6].

1.2. — *Difficultés pour mesurer les angles de contact.*

Bien que la reproductibilité des dispositifs de mesure des angles de contact de gouttes déposées sur un plan soit de l'ordre du degré [7, 8, 9], la dispersion des résultats est beaucoup plus importante.

Cette dispersion s'explique par le fait que, lorsqu'on dépose une goutte sur un plan, l'angle de contact peut prendre toutes les valeurs comprises entre deux valeurs limites θ_R et θ_A.

1.2.1. — *Angle à l'avancement* θ_A, *angle au retrait* θ_R.

Une goutte est déposée sur une surface plane. Grâce à une seringue plongée dans la goutte, du liquide est ajouté (fig. 1); le volume de la goutte croît sans que la surface interfaciale liquide-solide ne varie. L'angle de contact θ croît jusqu'à une valeur θ_A au-delà de laquelle la surface interfaciale augmente. θ_A, valeur maximale que peut prendre l'angle de contact, est appelée angle à l'avancement ou « advancing angle ». Si au lieu d'ajouter du liquide nous en retirons (fig. 2), le volume de la goutte diminue et l'angle de contact atteint une valeur minimale θ_R au-delà de laquelle la surface interfaciale diminue. θ_R est appelé angle de contact au retrait ou « receeding angle ».

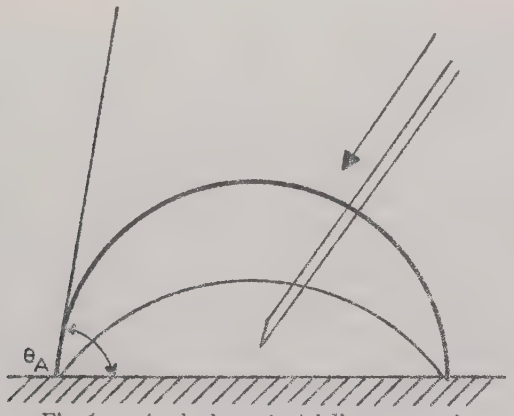


Fig. 1. — Angle de contact à l'avancement.

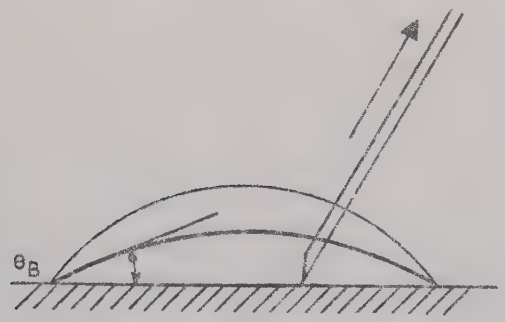


Fig. 2. — Angle de contact au retrait.

Une goutte déposée sur un solide dont l'angle θ est compris entre θ_R et θ_A est en équilibre apparent. Il existe *une plage d'équilibre métastable* qui couvre souvent plusieurs dizaines de degrés. Une mesure d'angle de contact d'une goutte déposée sur un plan est donc peu significative et il est important de connaître θ_A et θ_R. Or leurs mesures sont très difficiles. Pour cette raison, Zisman [3] pratique un grand nombre de mesures d'angles de contact et choisit systématiquement la valeur la plus élevée θ_{max}, vraisemblablement voisine de θ_A.

1.2.2. — *Causes de l'hystérésis de l'angle de contact.*

On trouve cités dans la littérature [10, 11, 12, 13] les différents paramètres provoquant l'hystérésis de l'angle de contact; citons :

— La rugosité des surfaces.
— La non-homogénéité chimique des surfaces.
— L'adsorption différente des molécules du liquide témoin à partir de sa phase vapeur ou de sa phase liquide.

1.3. — *Intérêt de la méthode.*

Le but est de mesurer les angles θ_A et θ_R sur des échantillons parallélépipédiques de section non négligeable en différents points de leur surface. La dispersion des résultats expérimentaux due au phénomène d'avancement ou de retrait est supprimée, car la mesure se fait en dynamique dans l'un et l'autre cas. Cependant la vitesse de déplacement du solide par rapport au liquide est si faible que les mesures faites, correspondent à des états d'équilibre. La mesure correspond à une moyenne, faite le long d'un périmètre entourant l'échantillon.

2. — Présentation de la méthode et conventions.

2.1. — *Principe.*

L'échantillon solide est suspendu au bras d'une balance de zéro [14]. Pendant l'immersion et l'émersion de l'échantillon la force exercée sur le bras de la balance est constamment enregistrée en fonction de l'enfoncement du solide dans le liquide. L'enregistrement obtenu constitue la courbe d'immersion et la couche d'émersion.

L'étude a pour but d'expliquer ces courbes et de les exploiter pour connaître le mouillage sur le solide.

2.2. — *Détail expérimental.*

Le dispositif est réalisé de la façon suivante (fig. 3) :

— La lame est suspendue verticalement sous le plateau d'une balance électronique Mettler H20E,

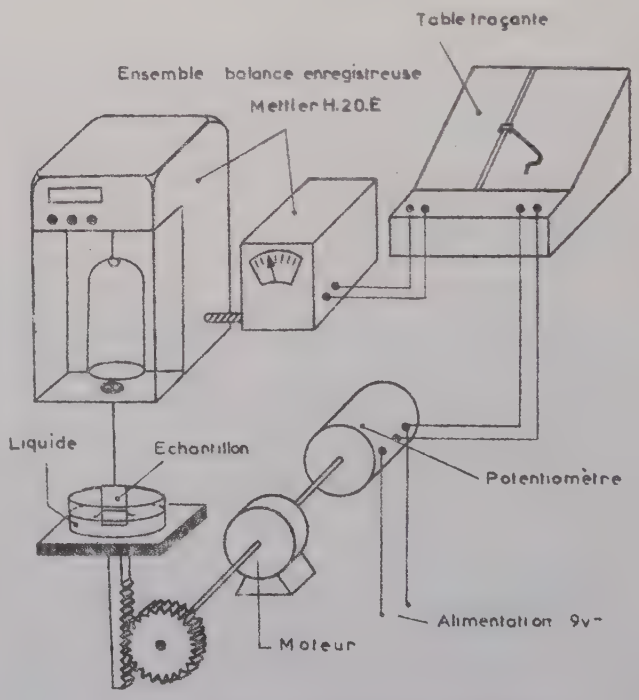


Fig. 3. — Schéma du dispositif expérimental.

qui enregistre les variations de force autour d'une valeur donnée correspondant au poids de l'échantillon.

— Le liquide est contenu dans un bécher de grande section posé sur un support mobile verticalement. Un petit moteur synchrone permet la montée ou la descente du support à vitesse très lente ($v < 1$ mm/mn); le moteur entraîne également un potentiomètre qui délivre une tension continue, linéaire en fonction de la cote du support. Ainsi une montée de la table correspond à une plongée de la lame dans le liquide.

— On enregistre sur une table XY, la force appliquée sous le plateau de la balance en fonction de la distance de la face inférieure du solide à la surface libre du liquide.

— L'expérience de mouillage s'opère sous un flux laminaire d'air filtré. Nous avons vérifié les points suivants :

— La balance utilisée étant une balance de zéro, la cote du plateau n'est pas rigoureusement la même selon la valeur de la charge. Néanmoins et avec nos conditions expérimentales, la variation totale de cote du plateau est de l'ordre de 1/100 mm, ce qui est négligeable.

— La vitesse de montée et de descente de l'échantillon (inférieure à 1 mm/mn) est suffisamment petite pour que l'on puisse considérer que l'on se trouve à tout moment en position d'équilibre. Pour cela, nous avons stoppé à différents moments le déplacement du bécher et vérifié que la différence entre la mesure faite au bout d'un certain temps et celle obtenue pendant le mouvement est négligeable.

— Les liquides témoins utilisés sont l'eau distillée et le diiodométhane. Les expériences sont faites à la température de 21 °C ± 1 °C. Les échantillons testés sont des plaquettes parallélépipédiques de faibles dimensions et de section non négligeable, de différents métaux purs et aciers.

2.3. — *Conventions.*

Sur un axe vertical (perpendiculaire à la surface de l'eau) les forces et les distances algébriques seront toujours comptées positivement vers le bas.

Convenons d'appeler :

S : la section de l'échantillon;

l : le périmètre de l'échantillon;

H : la hauteur de l'échantillon;

M : la masse de l'échantillon;

γ : la tension de surface du liquide dans l'air;

ρ_L : la masse volumique du liquide;

ρ_A : la masse volumique de l'air;

$\rho = \rho_L - \rho_A$: la masse volumique du liquide diminuée de celle de l'air;

g : l'accélération de la pesanteur;

a : « constante capillaire » définie par $a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\rho g}}$;

P_A : la pression atmosphérique s'exerçant sur la surface libre du liquide;

θ : l'angle de raccordement du liquide au solide; on appelle ainsi l'angle microscopique, contenant le liquide et limité d'une part par la surface du solide et d'autre part par la tangente au point de raccordement au profil du liquide;

θ_I : l'angle de raccordement lors de l'immersion (angle à l'avancement);

θ_E : l'angle de raccordement lors de l'émersion (angle au retrait);

α : l'angle contenant le liquide et limité d'une part par la tangente au point de raccordement au profil du ménisque et d'autre part par la verticale;

d : la distance algébrique de la surface libre du liquide au plan inférieur de l'échantillon $d = \overline{OM}$ (voir fig. 4);

h : la distance algébrique de la surface libre du liquide au point de raccordement liquide-solide $h = \overline{OH}$ (voir fig. 4);

f : la résultante des forces exercées sur le plateau de la balance diminuée du poids de l'échantillon dans l'air;

F_S : la résultante des forces de surfaces;

F_A : la résultante des forces d'Archimède;

F_G : la force de gravité de l'échantillon $F_G = Mg$.

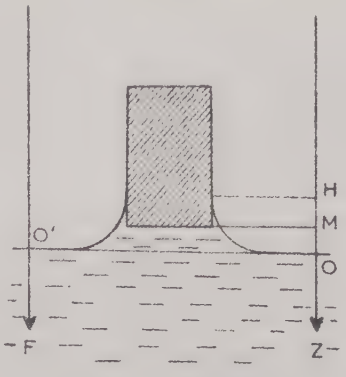


Fig. 4. — Conventions.

Sur les courbes représentant la force exercée sur le bras de la balance en fonction de l'enfoncement de l'échantillon dans le liquide, on prendra les origines suivantes :

— L'origine des forces ($f = 0$) correspond au poids de l'échantillon suspendu dans l'air.

— L'origine de l'enfoncement ($d = 0$) correspond à la position lorsque le plan inférieur de l'échantillon est confondu avec la surface libre du liquide.

3. — Analyse théorique.

3.1. — *Nature des forces mesurées.*

Trois types de forces s'exercent sur le bras de la balance :

a) la force de gravité de l'échantillon : $F_G = Mg$;

b) les forces d'Archimède : F_A;

c) les forces de surface : F_S.

La force s'exerçant sur le bras de la balance est égale à : $F = F_G + F_A + F_S$.

— Les forces d'Archimède F_A sont dues aux différentes pressions s'exerçant sur les faces du solide (fig. 5).

Quand l'échantillon est partiellement immergé, sur la face supérieure la résultante verticale est $[P_A - \rho_A g(H - d)]S$, et sur la face inférieure $[P_A + \rho_L g d]S$. Donc

$$F_A = [P_A - \rho_A g(H - d)]S - [P_A + \rho_L g d]S,$$
$$F_A = -\rho g d S - \rho_A g H S.$$

— Soit α, à un moment donné l'angle contenant le liquide et limité d'une part par la tangente au profil du ménisque et d'autre part par la verticale.

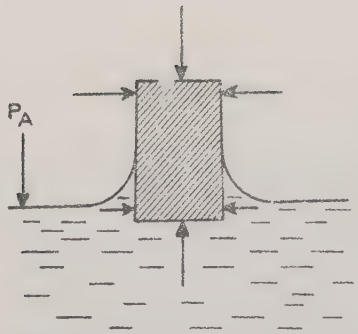


Fig. 5. — Forces agissant sur les parois de l'échantillon.

La résultante des « forces de surfaces » est égale à $F_S = \gamma.l.\cos\alpha$. Les schémas des figures 6 et 7 indiquent le signe de F_S suivant la valeur de α. Il est important de signaler comme nous l'a fait remarquer J. Guastalla [19] que l'on a englobé ici dans le terme « forces de surfaces » deux types de forces foncièrement différents :

— Si le ménisque s'accroche au solide suivant une ligne fixe par rapport au solide, c'est la tension superficielle qui est à l'origine des forces ; en déplaçant verticalement le solide on déforme le ménisque et l'on modifie l'aire de la surface libre liquide. On a alors $F_S = \gamma.l.\cos\alpha$.

— Mais, comme on va le voir, une lame verticale (ou un cylindre vertical) imparfaitement mouillable par le liquide peut « glisser » par rapport au liquide, sans que le ménisque se déforme (angle constant). Un déplacement vertical du solide met en jeu un travail (de mouillage ou de démouillage). Mais ce ne sont pas les forces provenant de la tension superficielle qui travaillent : l'aire de la surface libre liquide reste constante. Le point d'application apparent des forces de tension superficielle ne se déplace pas.

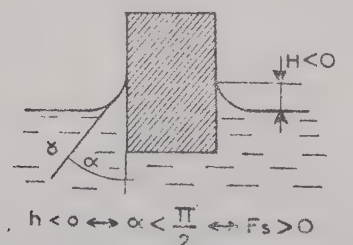


Fig. 6. — Lorsque le ménisque se trouve au-dessus de la surface libre du liquide, la résultante des forces de surface est dirigée vers le bas.

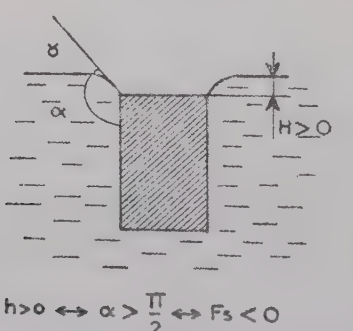


Fig. 7. — Lorsque le ménisque se trouve au-dessous de la surface libre du liquide, la résultante des forces de surface est dirigée vers le haut.

Et néanmoins « tout se passe comme si » le solide était soumis à une « force » égale à $\gamma.l.\cos\alpha$. Soit dG la variation d'enthalpie libre du système correspondant au démouillage d'une aire dS du solide. La dérivée $\frac{dG}{dS}$ a bien, comme la tension superficielle, les dimensions d'une force F'_S par unité de longueur du périmètre du solide ; on peut démontrer que $F'_S = \gamma.l.\cos\alpha$ si l est le périmètre de l'échantillon.

Sur la balance s'exerce

$$F = F_G + F_A + F_S = Mg - \rho g dS - \rho_A g HS + \gamma.l.\cos\alpha$$

et f défini comme égal à la résultante des forces exercées sur le bras de la balance, diminuée du poids apparent de l'échantillon dans l'air, s'écrit :

$$f = F_G + F_A + F_S - (Mg - \rho_A g HS)$$
$$f = -\rho g S d + \gamma.l.\cos\alpha$$

3.2. — *Hauteurs des ménisques.*

Nous supposons la plaque assez longue pour ne pas envisager les phénomènes de coin. Le profil de la courbe de raccordement du ménisque peut se déduire de la loi de Laplace, qui exprime qu'en tout point de l'interface liquide-gaz, la différence de pression ΔP de part et d'autre de l'interface est liée à la forme de la surface, et à la tension de surface du liquide avec l'air [16], par la relation :

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

R_1 et R_2 étant les rayons de courbure principaux.

Ici $\Delta P = \rho g z$, si z est la cote du point considéré. En application au cas d'un raccordement le long d'une lame il a été démontré [17], que :

$$h^2 = \frac{2\gamma}{\rho g}(1 - \sin\alpha) = a^2(1 - \sin\alpha)$$

Avec nos conventions remarquons que

$$h > 0 \quad \text{si} \quad \alpha > \frac{\pi}{2} \quad \text{(cf. fig. 6 et 7)}$$

et $$h < 0 \quad \text{si} \quad \alpha < \frac{\pi}{2}$$

3.3. — *Cas des arêtes.*

Les échantillons ont des arêtes très aiguës ; le rayon de courbure est de l'ordre de quelques dizaines de microns. A l'échelle microscopique ils peuvent être représentés par la figure 8. Le franchissement de l'arête d'un échantillon dans un liquide qui présente avec lui un angle de contact compris entre 0 et 90°, se fait comme le montre la succession des schémas A', B', C', D', E' de la figure 8. L'angle de raccordement microscopique réel reste constant au cours de ce franchissement d'arête.

L'expérimentateur ne peut observer que la variation d'un angle apparent macroscopique α (schémas A, B, C, D, E de la figure 9). Dès que l'arête est franchie, le ménisque se raccorde sur la face horizontale de l'échantillon (cas D) ; un enfoncement élémentaire ultérieur produit un phénomène irréversible de glissement et rupture du ménisque conduisant brutalement au cas E. Ce phénomène

a lieu pour la valeur $\alpha = \theta + \frac{\pi}{2}$. Pour la même raison, lors de l'émersion de l'échantillon il y a rupture du ménisque pour la valeur $\alpha = \theta - \frac{\pi}{2}$.

La longueur de la ligne de raccordement du liquide au solide, varie lors du franchissement de l'arête. On peut admettre que, si la largeur de la zone perturbée par l'arête est négligeable devant les dimensions des échantillons, la ligne de raccordement a la même longueur que lorsque le ménisque se raccorde aux parois verticales de l'échantillon. Dans la suite du texte nous représenterons des schémas macroscopiques, mais nous aurons toujours à l'esprit des schémas équivalents plus réels comme ceux de la figure 8.

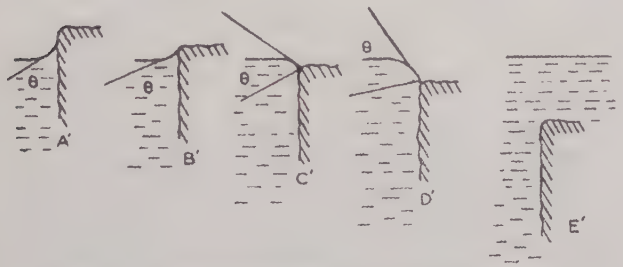


Fig. 8. — Franchissement d'une arête représentée à l'échelle microscopique.

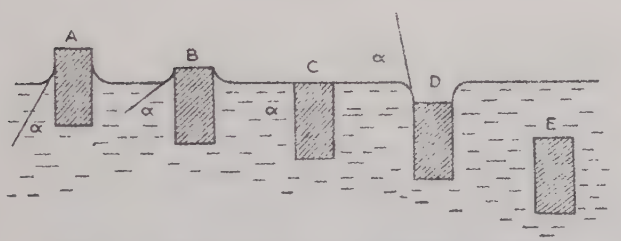


Fig. 9. — Franchissement d'une arête représentée à l'échelle macroscopique.

4. — Signification physique des courbes obtenues.

4.1. — *Courbes expérimentales.*

Classons toutes les courbes expérimentales obtenues, en deux familles I et II.

La famille I représente l'immersion puis l'émersion d'un échantillon qui présente avec le liquide des angles $\theta < \frac{\pi}{2}$. Par opposition dans la famille II les angles de raccordement θ sont $> \frac{\pi}{2}$. L'observation des différentes phases du mouillage est mise en parallèle avec l'enregistrement des courbes effort-déplacement, chaque lettre correspondant à un stade particulier; on trouve ainsi à la figure 10 la famille I et à la figure 11 la famille II.

4.2. — *Courbes théoriques.*

L'analyse montre 4 stades successifs dans le phénomène d'immersion comme dans celui d'émersion

a) formation du ménisque;

b) déplacement du ménisque le long des parois verticales de l'échantillon;

c) évolution du ménisque alors qu'il se raccorde à une arête;

d) rupture du ménisque;

Un échantillon présente à l'immersion un angle θ_I et à l'émersion un angle θ_E.

4.2.1. — *Stade a:* deux cas sont possibles:

1er *cas:* $\theta_E > \frac{\pi}{2}$ ou $\theta_I < \frac{\pi}{2}$.

Un ménisque se forme instantanément et irréversiblement lorsque la face horizontale (inférieure ou supérieure) de l'échantillon atteint le plan de la surface libre du liquide.

Ceci est représenté par des parties $\overline{BC}$ et $\overline{JK}$ verticales des figures 10 et 11, respectivement

$$(\overline{BC} = \gamma.l\cos\theta_I, \quad \overline{JK} = \gamma.l\cos\theta_E)$$

2e *cas:* $\theta_E < \frac{\pi}{2}$ ou $\theta_I > \frac{\pi}{2}$.

Il n'y a aucune variation brusque de l'angle θ et le processus est réversible. Pendant cette phase, le ménisque évolue tout en se raccordant à une arête de l'échantillon. La hauteur du ménisque varie ce qui entraîne une variation de l'angle α, donc de la force de surface.

Deux cas sont possibles:

a) $h = d$ lorsque le ménisque se raccorde sur l'arête inférieure (fig. 12);

b) $h = d - H$ lorsque le ménisque se raccorde sur l'arête supérieure (fig. 13).

Les équations des courbes $f(d)$ de raccordement sont obtenues en éliminant α et h entre les équations suivantes.

$$h^2 = a^2(1 - \sin\alpha) \quad \text{(cf. paragraphe 3.2)}$$

$$f = -\rho g S d + \gamma.l\cos\alpha \quad \text{(cf. paragraphe 3.1)}$$

$$\begin{cases} h = d \\ \text{ou} \\ h = d - H \end{cases}$$

Nous obtenons les courbes:

Pour le cas *a*) C_1 dont l'équation est:

$$f = -\rho g S d - \frac{\gamma}{a} l d\sqrt{2 - d^2/a^2}$$

Pour le cas *b*) C_2 dont l'équation est:

$$f = -\rho g S d - \frac{\gamma}{a} l(d - H)\sqrt{2 - (d - H)^2/a^2}$$

Les courbes C_1 et C_2 de raccordement sont représentées à la figure 14.

C_1 centrée en B (0, 0) et C_2 en J (H, $-\rho g S H$); C_2 se déduit de C_1 par une translation de vecteur $\overrightarrow{BJ}$.

Les parties hachurées des courbes C_1 et C_2 n'ont pas de signification physique; ce sont les parties correspondant à $d < a$ pour C_1 (α serait $> \pi$) et à $d < H - a$ pour C_2 (α serait < 0).

Dans le cas de l'immersion la courbe C_1 sera décrite entre les points d'ordonnées $p = 0$ (point B) et $p = \gamma.l.\cos\theta_I$ (point C). Dans le cas de l'émersion

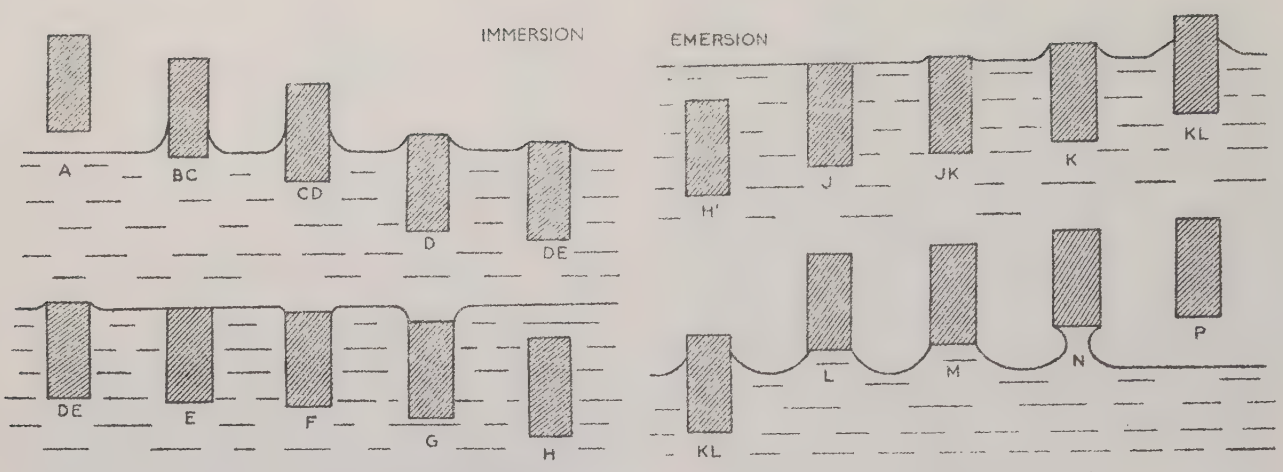
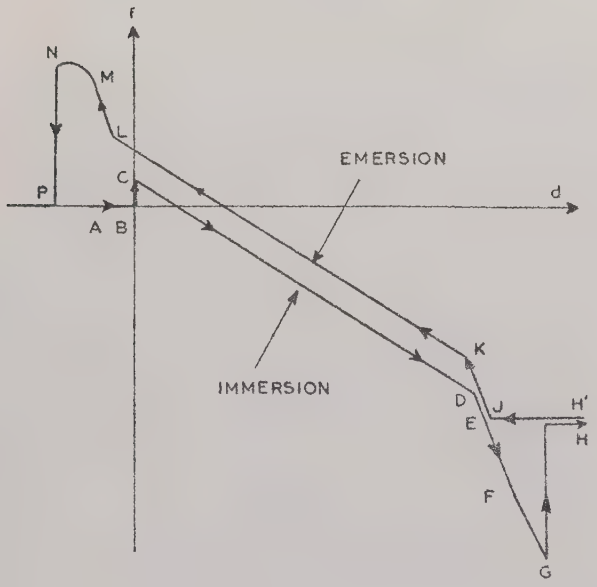


Fig. 10 A. — Observation des différents aspects macroscopiques du ménisque lorsque $\theta < \frac{\pi}{2}$.



Immersion :

A : Échantillon au-dessus du liquide. $f = 0$.
B : L'échantillon affleure le liquide.
Il se forme spontanément un ménisque de poids BC.
CD : Le ménisque reste identique à lui-même pendant la plongée de l'échantillon.
D : Le ménisque affleure le bord supérieur de l'échantillon.
DEFG : Le ménisque se déforme. En E la surface libre du liquide et le plan supérieur du solide sont confondus.
G : Rupture du ménisque.
H : L'échantillon est complètement immergé.

Émersion :

H' : L'échantillon est complètement immergé.
J : Le bord supérieur de l'échantillon affleure le liquide.
JK : Il y a formation d'un ménisque au fur et à mesure du retrait.
K : Le ménisque se stabilise.
KL : Le ménisque reste identique à lui-même.
L : Le ménisque affleure le bord inférieur de l'échantillon.
LMN : Déformation du ménisque.
N : Rupture du ménisque.
P : L'échantillon est complètement émergé.

Fig. 10 B. — Courbe observée lorsque $\theta < \frac{\pi}{2}$.

Fig. 10. — Courbe I. Ménisque au-dessus du plan du liquide.
Aspect macroscopique du ménisque. Constatations expérimentales. Courbe obtenue.

la courbe C_2 sera décrite entre les points d'ordonnées $p = -\rho gHS$ (point J) et $p = -\rho gHS + \gamma . l . \cos \theta_E$ (point K).

4.2.2. — *Stade b.*

Si les conditions de mouillage sont uniformes et identiques le long de l'échantillon l'angle de raccordement reste constant et, par suite les résultantes des « forces de mouillage » F_s, également. Seules varient les forces d'Archimède F_A. Ces forces étant proportionnelles à l'enfoncement le phénomène est représenté par une droite de pente $-S\rho g$.

Ce stade est représenté par les parties CD et KL des courbes expérimentales, qui sont des droites de pente $-S\rho g$ et coupant l'axe Of pour des valeurs respectives $\gamma . l . \cos \theta_I$ et $\gamma . l . \cos \theta_E$.

4.2.3. — *Stade c.*

Les parties DFG et LMN des courbes expérimentales traduisent le phénomène de raccordement du ménisque aux bords extrêmes de l'échantillon. C'est donc le même phénomène que celui déjà traité dans le stade *a* (2e cas). DFG et LMN sont donc des portions des courbes C_1 et C_2.

4.2.4. — *Stade d;* rupture du ménisque.

Elle a lieu lors de l'immersion au point G pour un angle $\alpha = \theta_I + \frac{\pi}{2}$ et lors de l'émersion au point N pour un angle $\alpha = \theta_E - \frac{\pi}{2}$ (cf. paragraphe 3.3.).

Abscisse de $G = H + a\sqrt{1 - \cos \theta_I}$.

Abscisse de $N = -a\sqrt{1 + \cos \theta_E}$.

4.3. — *Construction théorique d'une courbe.*

Connaissant les dimensions de l'échantillon et les constantes du liquide, la courbe $f(d)$ peut être construite pour un échantillon qui présente un angle de contact θ_I à l'immersion et θ_E à l'émersion.

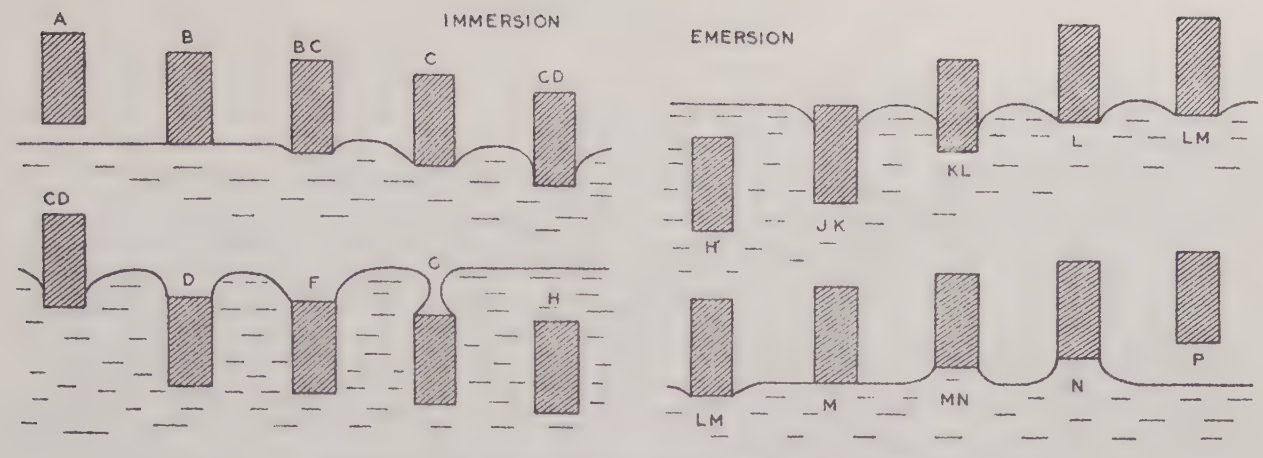
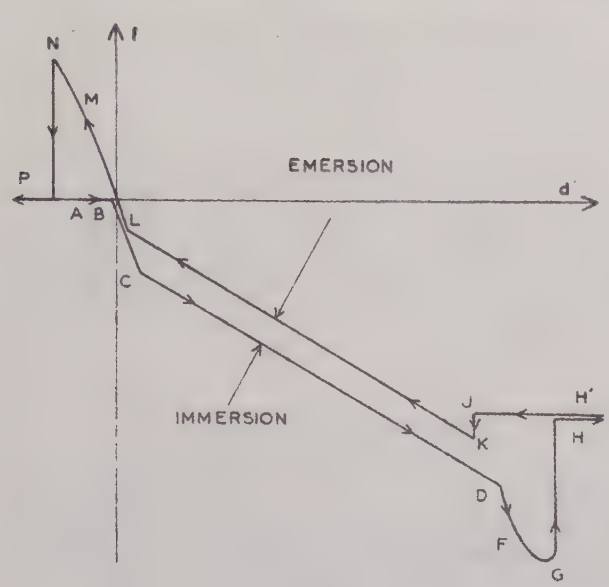


Fig. 11 A. — Observation des différents aspects macroscopiques du ménisque lorsque $\theta > \frac{\pi}{2}$.



Immersion :

AB : Échantillon au-dessus du liquide.
B : L'échantillon affleure le liquide.
BC : Au fur et à mesure de la plongée de l'échantillon il se forme un ménisque vers le bas.
C : Le ménisque se stabilise.
CD : Le ménisque reste identique à lui-même.
D : Le ménisque affleure le bord supérieur de l'échantillon.
DFG : Le ménisque se déforme.
G : Rupture du ménisque.
H : L'échantillon est complètement immergé.

Émersion :

H'J : Échantillon complètement immergé.
J : Le bord supérieur de l'échantillon affleure le liquide : il se forme spontanément un ménisque vers le bas JK.
KL : Le ménisque se conserve identique à lui-même.
L : Le ménisque affleure le bord inférieur de l'échantillon.
LMN : Le ménisque se déforme.
M : la Surface libre du liquide et le plan inférieur du solide sont confondus.
N : Rupture du ménisque.
P : L'échantillon est complètement émergé.

Fig. 11 B. — Courbe obtenue lorsque $\theta > \frac{\pi}{2}$.

Fig. 11. — Courbe II. Ménisque au-dessous du plan du liquide.
Aspect macroscopique du ménisque. Constatations expérimentales. Courbe obtenue.

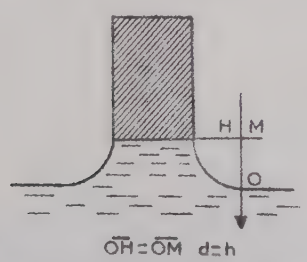


Fig. 12. — Ménisque se raccordant à l'arête inférieur de l'échantillon.

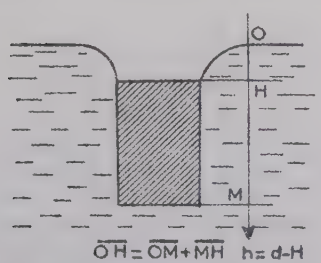


Fig. 13. — Ménisque se raccordant à l'arête supérieure de l'échantillon.

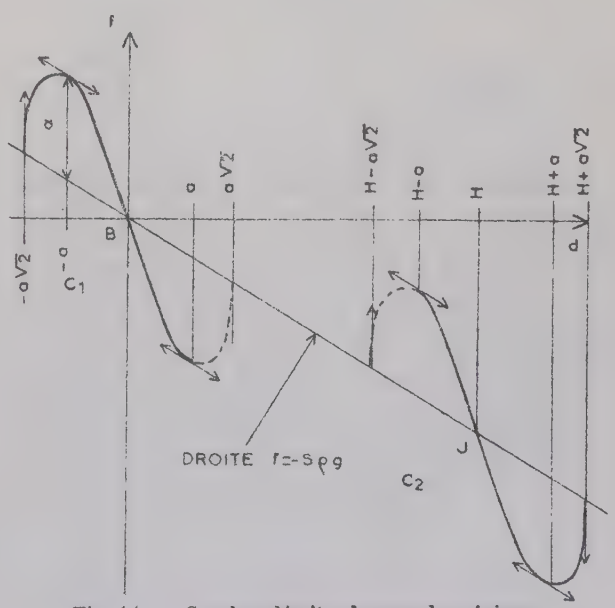


Fig. 14. — Courbes décrites lorsque le ménisque se rattache à une arête.

Les différents éléments en sont :

— Les parties des courbes C_1 et C_2 [stade *a* (2e cas) et stade *c*].

— Les droites Δ et Δ' de pente — $S\rho g$ et d'ordonnée à l'origine $\gamma.l.\cos\theta_E$ et $\gamma.l.\cos\theta_I$ (stade *b*).

— Les droites d_1 et d_2 d'équation

$$d_1 = -a\sqrt{1+\cos\theta_E} \quad \text{et} \quad d_2 = H + a\sqrt{1-\cos\theta_I}$$

(stade *d*).

— Éventuellement les droites $d = 0$ si $\theta_E > \frac{\pi}{2}$ ou $d = H$ si $\theta_I < \frac{\pi}{2}$ (stade *a*, 1er cas).

Un exemple de tracé avec ces éléments est montré figure 15.

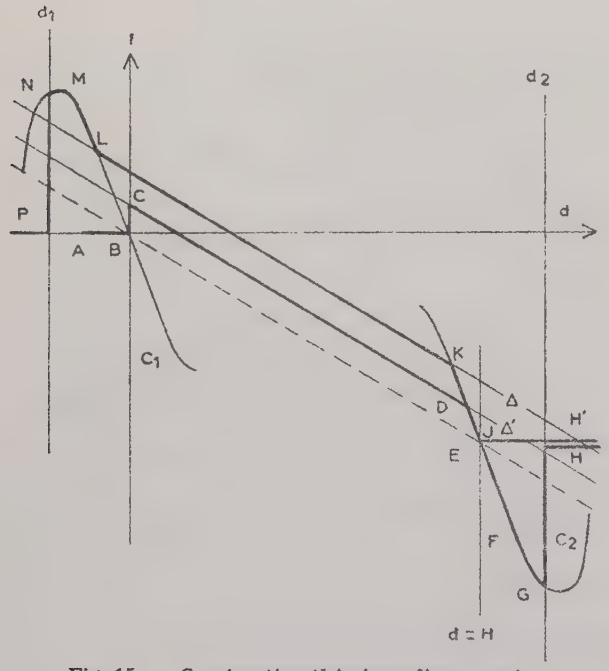


Fig. 15. — Construction théorique d'une courbe.

5. — Utilisation.

5.1. — *Choix des échantillons.*

En utilisant des échantillons parallélépipédiques on peut atteindre θ_I et θ_E en tout point des droites CD et KL, mais aussi par les abscisses des points G et N.

En utilisant des échantillons cylindriques on obtient des courbes de même allure. La mesure de θ_I et θ_E à partir des droites CD et KL se fait de la même manière.

L'obtention de θ_I et θ_E à partir des points de rupture se fait après les mesures expérimentales des coordonnées de G et de N à l'aide des relations :

$$\gamma.l.\cos\theta_I = -\rho g S d_G - f_G$$
$$\gamma.l.\sin\theta_E = \rho g S d_N + f_N$$

5.2. — *Choix et influence du liquide.*

Il est préférable de choisir un liquide de grande tension de surface (par exemple l'eau distillée $\gamma = 72{,}5$ dynes/cm ou le diiodométhane $\gamma = 50{,}8$ dynes/cm). Ceci présente plusieurs avantages :

— Une plus grande précision sur les mesures de $\gamma.l.\cos\theta$.

— Avec un échantillon donné, l'expérience montre le plus souvent un angle de contact nul avec un liquide de faible tension de surface et un angle de contact non nul avec un liquide de tension de surface élevée; avec un liquide de tension de surface élevée il est donc en général possible de distinguer deux surfaces solides qui présenteraient le même comportement avec un liquide de faible tension de surface.

— Afin de limiter l'adsorption des vapeurs du liquide témoin sur l'échantillon, il faut choisir un liquide possèdant une tension de vapeur faible.

Lors de la première plongée on mesure l'enthalpie libre d'adhésion d'un solide en présence de la vapeur du liquide (et il aura pu y avoir adsorption de vapeur sur le solide).

Au cours du retrait et de cycles de plongées et d'émersions ultérieurs on mesure l'enthalpie d'adhésion d'un solide qui a été en contact avec le liquide. Afin d'avoir des renseignements sur l'influence du liquide, et de mettre en évidence l'hystérésis de mouillage due à d'autres facteurs que l'adsorption de molécules du liquide sur le solide, il est bon de faire deux ou plusieurs cycles d'immersion et d'émersion successifs.

5.3. — *Détermination de l'homogénéité de la « pollution » de la surface.*

Pour des échantillons très polis, l'homogénéité de la pollution de la surface peut être déterminée expérimentalement en observant les droites CD et KL qui peuvent être très lisses (fig. 16) ou au contraire plus ou moins déformées (fig. 17, 18).

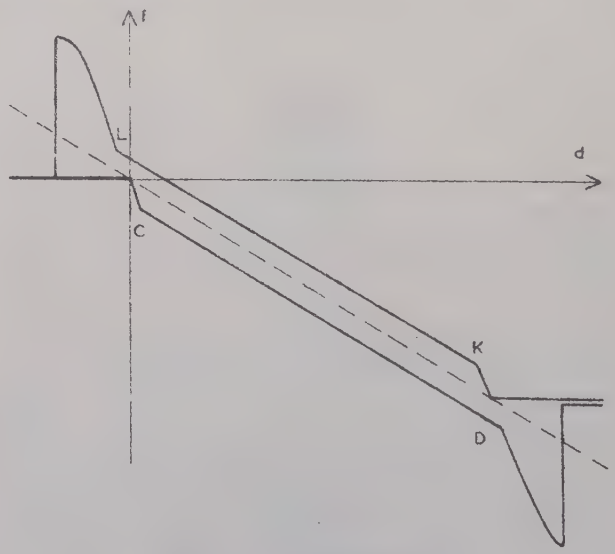


Fig. 16. — Courbe obtenue avec un film monomoléculaire d'acide stéarique.

L'angle à l'immersion est $< \frac{\pi}{2}$ et l'angle à l'émersion est $> \frac{\pi}{2}$. Les droites CD et KL très lisses montrent l'homogénéité du film sur la surface.

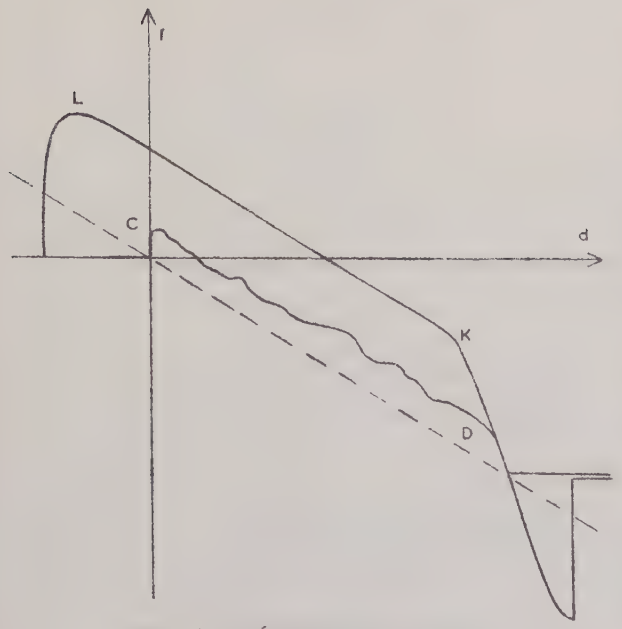


Fig. 17. — Échantillon ayant subi un cycle de nettoyage suivi d'un étuvage.
La droite CD déformée montre la non-homogénéité de la « propreté » de la surface lors de la plongée. La droite KL n'est pas déformée et la mesure donne cos $\theta_E = 0$.

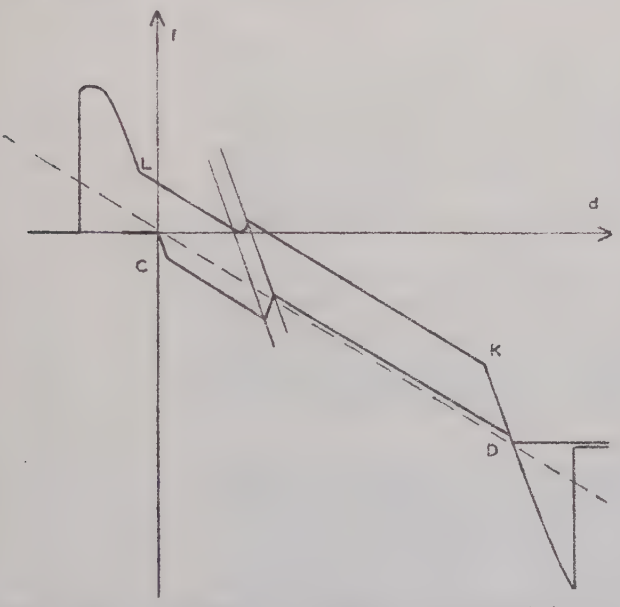


Fig. 18. — Cet enregistrement montre deux zones distinctes : une ligne située environ au 1/3 de la hauteur à partir du bas de l'échantillon sépare la zone supérieure la plus propre (où l'enthalpie libre d'adhésion est plus forte) de la zone inférieure moins propre, où l'enthalpie libre d'adhésion est plus faible.

5.4. — *Utilisation de la technique comme test de nettoyage.*

Dans le cas du raccordement d'un ménisque liquide à une surface solide verticale J. Guastalla [1] a établi que l'enthalpie libre d'adhésion liquide-solide pouvait être reliée à la tension de surface du liquide et à l'angle de raccordement du liquide au solide par la relation :

$$W_{adh(L-S)} = \gamma(1 + \cos\theta).$$

La méthode nous permet donc d'atteindre très facilement l'enthalpie libre d'adhésion $W_{adh(L-S)}$.

Un accroissement de l'enthalpie libre d'adhésion, donc de la propreté [18], provoque toujours une augmentation de cos θ. Ainsi, les plus faibles valeurs de θ caractérisent les meilleurs nettoyages.

Au laboratoire, avec des échantillons non poreux, et pour différents cycles plus ou moins performants, nous avons toujours obtenu $\theta_E = 0°$ et *jamais* $\theta_I = 0°$ en utilisant l'eau comme liquide témoin. La valeur de θ_I est donc un critère chiffrable pour tester les différents nettoyages.

De plus, la valeur de θ_I est reproductible pour des échantillons analogues ayant suivi des cycles de nettoyage identiques.

Cette technique a également été utilisée pour tester des films de lubrifiants (monomoléculaires ou non) volontairement déposés sur les solides. L'obtention des valeurs de θ_E et θ_I (jamais nulles) est très utile à la connaissance du film déposé. Le lecteur se reportera à ce sujet aux textes de Zisman [3, 18].

Remerciements.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Jean Guastalla pour les remarques qu'il a bien voulu nous faire concernant ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Guastalla. — Adhésion liquide-solide et mouillage. *Bull. Soc. chim.*, 1970, n° spécial Colloque Mulhouse, pp. 3211-3217.
(2) W. D. Harkins et H. K. Livingston. — *J. chem. Phys.*, 1942, 10, 342.
(3) W. A. Zisman. — « The relation of chemical constitution to the wetting and spreading of liquids on solids ». Decennial symposium of the office of Naval Research, Washington DC US Gov't Printing Office Mars, 1957.
(4) I. Langmuir. — *Trans. Faraday Soc.*, 1920, 15 (3), 62.
(5) E. G. Shafrin et W. A. Zisman. — *J. Colloid Sci.*, 1949, 4, 571.
(6) H. R. Baker, E. G. Shafrin et W. A. Zisman. — *J. phys. Chem.*, 1952, 56, 405.
(7) T. Fort et H. T. Patterson. — *J. Colloid Sci.*, 1963, 18, 217-222.
(8) A. W. Adamson. — *Physical chemistry of surfaces*, Intersciences pub., NY, 1960, p. 268.
(9) J. J. Bikerman. — *The science of adhesive joints*, Academic press London, 2e ed., 1968, p. 54.
(10) J. J. Bikerman. — *Physical surfaces*, Academic press, New York and London, Ed. M. Loebl, 1970, p. 253.
(11) A. W. Adamson. — *Physical chemistry of surfaces*, Interscience publishers, John Wiley and Sons, New York, 1967, p. 359.
(12) A. W. Adamson et I. Ling. — *Contact angle. Advances in chemistry*, series n° 43, *Am. Chem. Soc.*, Washington DC, 1964.
(13) R. E. Johnson Jr et R. H. Dettre. — *Surface and colloid science*, Wiley-interscience, 1969, vol. 2, p. 98.
(14) J. Guastalla. — Contribution à l'étude du mouillage. *J. Chim. phys.*, 1954, 51, 583-589.
(15) J. Guastalla. — Contribution à l'étude du mouillage. *J. Chim. phys.*, 1952, 49, 251.
(16) P. S. Laplace. — Mécanique céleste, suppl. au vol. X, Paris, 1806.
(17) G. Mozzo. — Méthode de mesure du mouillage des surfaces solides. *Bull. Soc. chim.*, 1970, n° spécial Colloque Mulhouse, pp. 3219-3226.
(18) W. A. Zisman. — « Friction, durability and wettability properties of monomolecular films on solids ». *Friction and wear*, Ed. R. Davies, Elsevier, 1959, pp. 110-148.
(19) J. Guastalla. — Communication particulière, Janvier 1974.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 278 (13 mai 1974) Série C — 1215

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la vapeur d'eau sur un film monomoléculaire d'acide stéarique*. Note (*) de MM. **Jacques Chappuis**, **Michel Jacquet** et **Jean-Marie Georges**, transmise par M. Georges Champetier.

L'évolution d'un film monomoléculaire d'acide stéarique adsorbé sur une surface métallique, et conservé dans une ambiance plus ou moins concentrée en vapeur d'eau, a été étudiée. Des molécules d'eau se fixent dans le film jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. Plus l'ambiance est chargée en vapeur d'eau, plus cet équilibre est atteint rapidement.

INTRODUCTION. — Lorsque des mécanismes fonctionnent en régime de lubrification limite, les couches de molécules de type « polaire-non polaire » adsorbées sur les pièces frottantes jouent un rôle très important en diminuant le nombre de jonctions solide-solide. De telles molécules constituent en général les additifs anti-usure des lubrifiants commerciaux.

Les chercheurs s'intéressant aux mécanismes de la lubrification limite ([1]) ont été conduits à étudier les propriétés lubrifiantes de couches monomoléculaires réalisées avec de telles molécules. Un certain nombre de techniques ([2]) permettent en effet de déposer ces couches sur les solides. Cependant les auteurs semblent considérer que les couches déposées sont immuables en l'absence de frottement. Au contraire, dans ce travail, il a été étudié l'évolution dans le temps des monocouches, en utilisant des techniques autres que le frottement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Des monocouches d'acide stéarique marqué sont déposées sur des solides massiques. L'évolution dans le temps de la couche est suivie, alors que les échantillons sont stockés sous différentes ambiances. La radioactivité de la surface indique la quantité d'acide adsorbé. La mesure du mouillage de la couche par un liquide témoin (eau distillée) permet d'obtenir des renseignements sur l'orientation ou la composition de la couche.

Détails expérimentaux. — Les échantillons sont réalisés dans un alliage inoxydable à base de cobalt (stellite : 60 % Co, 30 % Cr, 10 % W). Les échantillons sont polis à la pâte diamant 1 μ puis nettoyés dans différents solvants.

Les monocouches d'acide stéarique sont déposées par la méthode du « retrait » ([3]).

Les échantillons sont plongés dans une solution d'acide stéarique dans le cyclohexane (concentration 10^{-4} g/cm^3) pendant 10 mn. Les monocouches adsorbées sont ensuite isolées en retirant les pièces de la solution, à condition que l'angle de contact au moment du retrait soit plus grand que zéro. Cette condition est réalisée lorsque la tension de surface de la solution de dépôt est plus grande que la tension de surface critique de la monocouche.

Tension de surface de la solution : 25,5 dynes/cm.

Tension de surface critique de la monocouche : 24 dynes/cm.

La solution de dépôt est composée de 1,5 mg d'acide stéarique marqué au ^{14}C (46,8 mCi/mmole, fourni par le C. E. A.) et de 25 mg d'acide stéarique non marqué (pureté 99,5 %, « Touzart et Matignon ») dissouts dans 250 cm^3 de cyclohexane (qualité pour analyse « Merck »).

Après dépôt des monocouches, les échantillons sont testés immédiatement. Ils sont ensuite divisés en trois groupes qui sont stockés :

A. Dans une ambiance sèche (dessiccateur).

B. Sous une hotte dépoussiérée (50 % humidité relative à 21°C).

C. Dans la vapeur d'eau à 100°C.

Les échantillons sont ensuite testés chaque jour.

L'évolution de la quantité d'acide stéarique dans la couche adsorbée est suivie en mesurant chaque jour son activité avec un compteur à scintillation. Le temps de comptage est déterminé de façon à ce qu'un taux de comptage minimum de 10 000 coups soit obtenu pour chaque mesure.

L'écart type dû au comptage est alors égal à 100 coups.

La mesure du mouillage conduit à la connaissance de l'angle de contact à l'avancement et au retrait d'un échantillon dans de l'eau distillée.

La technique utilisée mise au point au laboratoire est décrite par ailleurs ([4]). Elle consiste à enregistrer pendant un cycle d'immersion-émersion d'un échantillon dans le liquide témoin, la force exercée sur le bras de la balance auquel l'échantillon est suspendu.

Résultats. — Évolution de la quantité d'acide stéarique dans la monocouche :

Dans les trois groupes d'échantillons, la quantité d'acide stéarique dans la couche adsorbée reste constante. Les résultats expérimés en monocouches théoriques sont donnés dans le tableau.

Tableau

	A	B	C
Quantité initiale exprimée en monocouches...	1,35	1,38	1,22
Quantités après différents temps de stockage...	1,35 ± 0,02	1,38 ± 0,02	1,22 ± 0,02

Remarque. — Les résultats expérimés en monocouches théoriques sont supérieurs à 1. Ceci résulte d'une part de la rugosité des échantillons et d'autre part d'un mouillage partiel des échantillons au moment du retrait.

Résultats de mouillage. — Les valeurs mesurées des angles de contact à l'avancement et au retrait sont représentées sur la figure.

Les valeurs des angles de contact à l'avancement sont à peu près constantes dans le temps. Par contre une évolution des valeurs des angles de contact au retrait est observée. Après un certain temps, la valeur des angles de contact au retrait se stabilise, et dans tous les cas, on tend vers la même valeur d'équilibre.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer en trois points :

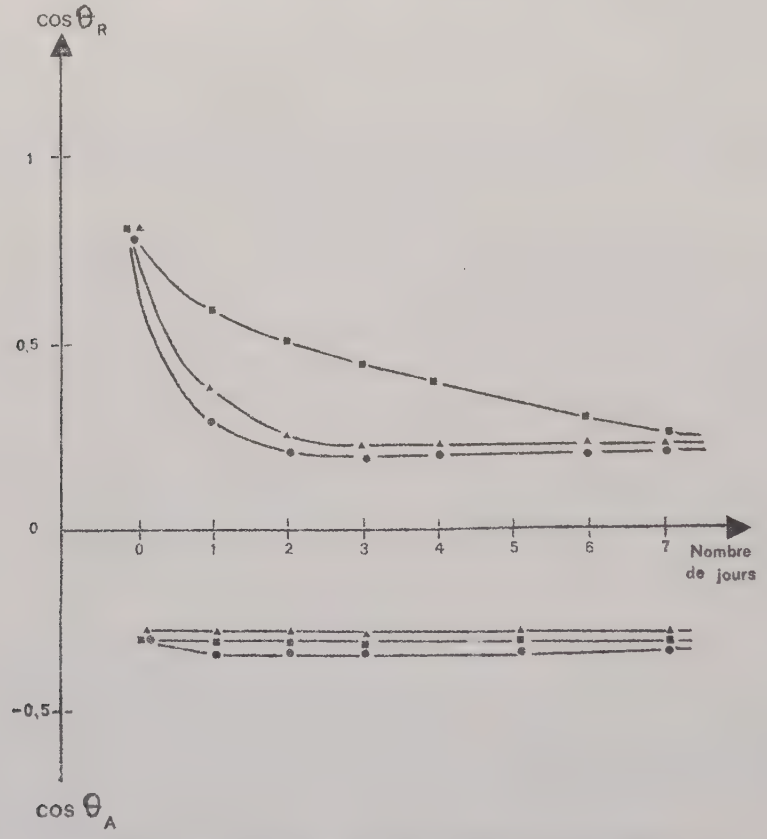
1. La quantité d'acide gras reste constante dans le temps, au cours des différents essais.

2. Les tests de mouillage indiquent cependant une évolution des films. Après un certain temps, la valeur des angles de contact se stabilise, et dans tous les cas, on tend vers la même valeur d'équilibre.

3. L'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que la teneur en eau du milieu dans lequel les échantillons sont stockés est plus importante.

Discussion. — D'après Zisman ([5]) les différences d'angles de contact d'un liquide témoin sur une monocouche sont dues à des différences d'orientation, de remplissage et de composition du film.

Les mesures de mouillage sont plus sensibles avec des liquides de grande tension de surface. Les expérimentateurs utilisent généralement le diiodure de métylène



● Dans vapeur d'eau; ■ Dans dessiccateur; ▲ Sous hotte.

(γ = 50,8 dynes/cm) ou l'eau distillée (γ = 72,5 dynes/cm). Le diiodure de méthylène de large diamètre moléculaire a peu tendance à diffuser à travers les pores existant entre les molécules du film. Par contre les molécules d'eau peuvent pénétrer dans les pores entre les chaînes paraffiniques du film condensé.

Au laboratoire des essais préliminaires avec le diiodure de méthylène ont montré de faibles fluctuations ne rendant pas compte de l'évolution du film. Nous avons été conduits à utiliser l'eau distillée comme liquide témoin.

L'évolution des angles de contact est représentée sur la figure.

La quantité d'acide gras ne variant pas à la surface des échantillons, on est conduit à penser que les modifications de composition et d'arrangement du film décelées par les variations de l'angle de contact au retrait, sont dues à l'introduction dans le film de molécules extérieures.

La rapidité de cette modification étant très sensible à la teneur en eau du milieu dans lequel les échantillons sont stockés, il est probable que les molécules étrangères introduites dans le film soient des molécules d'eau.

Il reste *a priori* très difficile de faire un modèle permettant de localiser la position des molécules d'eau dans le film d'acide gras; cependant, il est vraisemblable que les molécules d'eau se trouvent dans les pores du film d'acide gras, à proximité du solide, et des groupements hydrophiles.

De plus la valeur des angles de contact se stabilise dans tous les cas à une même valeur, il y aurait établissement d'un équilibre au niveau substrat-film et non film-milieu extérieur, puisque cette valeur d'équilibre n'est pas sensible à la concentration en eau du milieu extérieur.

Ces conclusions nous amènent à penser que des phénomènes de fixation d'eau dans le film sont possibles pendant le test de mouillage lui-même. Cependant les tests de mouillage ayant été menés de la même manière et avec la même fréquence pendant les trois essais, les conclusions qui proviennent de la comparaison des résultats dans les trois cas étudiés restent valables.

Il avait déjà été observé par certains expérimentateurs ([5]) que la mesure de l'angle de contact à l'avancement était plus reproductible que celle de l'angle de contact au retrait; aussi la plupart des films sont-ils testés en mouillage en mesurant l'angle à l'avancement et lui seul. Nous avons donc mis en évidence une des raisons des fluctuations de l'angle de contact au retrait.

(*) Séance du 1er avril 1974.

([1]) F. P. Bowden et D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Part I, Oxford at the Clarendon Press, 1963.

([2]) J. Chappuis et J. M. Georges, *Dépôt de films monomoléculaires sur les surfaces solides. Analyse bibliographique critique*, XXVIII, n° 4 (*Revue I. F. P.*, juillet-août 1973).

([3]) W. C. Bigelow D. L. Pickett et W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, 1, 1946, p. 513.

([4]) J. Chappuis et J. M. Georges, *Contribution à l'étude du mouillage. Analyse d'une méthode de mesure* (à paraître dans *J. Chim. Phys.*).

([5]) W. A. Zisman, *Contact angle, Advances in chemistry series*, R. F. Gould, Washington, 1964.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 278 (27 mai 1974) Série C — 1319

CHIMIE PHYSIQUE. — *Principe d'un nouveau type de lubrification : la portance des gouttes.* Note (*) de MM. **Jacques Chappuis** et **Jean-Marie Georges**, transmise par M. Georges Champetier.

Une goutte d'un liquide pur présentant un comportement non mouillant avec des angles de contact supérieurs à 90°, vis-à-vis de deux surfaces planes entre lesquelles elle est placée, permet d'éviter des contacts solide-solide entre les deux surfaces même fortement pressées l'une contre l'autre. L'application aux problèmes de lubrification est développée.

Dans de nombreux mécanismes, les mécaniciens sont conduits à déplacer l'une par rapport à l'autre deux pièces chargées entre elles. Lors du mouvement il apparaît des frottements qui dissipent de l'énergie sous forme calorifique; il peut également y avoir usure des pièces frottantes. Le but de la lubrification est de diminuer les frottements et de réduire ou supprimer l'usure. La lubrification hydrodynamique est due à la formation d'un film de liquide entre les pièces frottantes, en accord avec les lois de la mécanique des fluides. Si la vitesse relative des pièces est supérieure à un seuil donné, l'épaisseur du film liquide assurant la portance sera supérieure à la hauteur des aspérités des pièces, il n'y aura pas de contacts solide-solide, et par suite pas d'usure. Les frottements seront seulement dus aux cisaillements dans le film liquide et seront très faibles. Si la vitesse relative des pièces est trop faible, on se trouve en domaine de lubrification limite. On considère généralement que les contacts se font alors entre les aspérités des pièces, ou plus exactement entre les couches de molécules adsorbées qui les recouvrent. Les frottements et l'usure sont beaucoup plus importants. Il est intéressant dans ce cas d'étudier le comportement d'une goutte de liquide placée dans le contact.

Étudions le modèle théorique suivant : soient deux solides A et B présentant deux surfaces horizontales parfaitement planes et homogènes S_A et S_B maintenues en regard distantes de h. Une goutte d'un liquide pur donné avait été placée entre les deux surfaces avant de les rapprocher. Dans ces conditions la goutte formera un ménisque possédant un axe de symétrie. Les figures 1 et 2 représentent en coupe diamétrale, deux cas possibles du système que nous venons de décrire. L'angle de contact du liquide avec la surface S_A devra présenter une valeur θ_A, et avec la surface S_B une valeur θ_B. Les valeurs θ_A et θ_B sont imposées par la nature du liquide et par celle des surfaces S_A et S_B; elles doivent être en accord avec la relation de Young ([1]) :

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta,$$

γ_{sv} : tension interfaciale de l'interface solide-vapeur.

γ_{sl} : tension interfaciale de l'interface solide-liquide.

γ_{lv} : tension de surface de l'interface liquide-vapeur.

Notons que γ_{sv} dépend de l'état physicochimique de la surface solide, c'est-à-dire des couches adsorbées qui la recouvrent.

Retenons que θ_A et θ_B sont imposés par le système et peuvent être inférieurs à $\pi/2$ (voir *fig.* 1) ou supérieurs à $\pi/2$ (voir *fig.* 2).

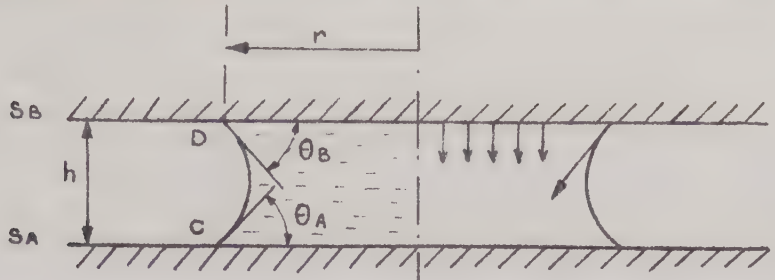


Fig. 1

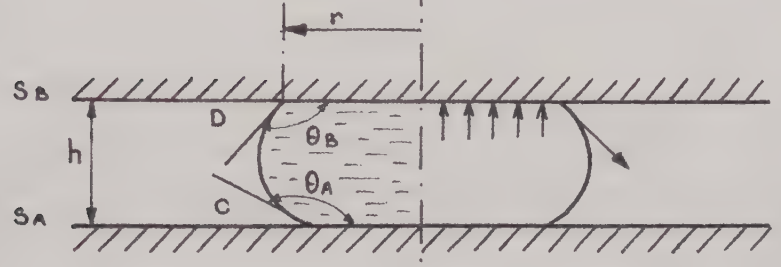


Fig. 2

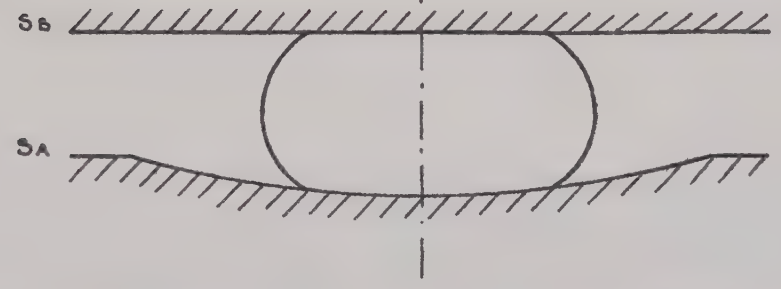


Fig. 3

Le profil de l'interface liquide-vapeur (courbe CD sur les figures) est tel que la loi de Laplace ([2]) soit vérifiée en tout point. Cette loi relie la différence de pression ΔP, entre deux points rapprochés placés de part et d'autre de l'interface liquide-vapeur, à la tension de surface du liquide γ, et à la courbure de la surface au point considéré, par l'expression

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

R_1 et R_2 étant deux rayons de courbures orthogonaux de la surface. Notons que la pression est toujours plus forte du côté concave de l'interface.

Soit r le rayon de l'aire circulaire de contact du liquide avec le solide B. La goutte exerce sur le solide B des forces de surface et des forces de pression.

— Sur tout le périmètre de raccordement du liquide au solide B, s'exerce une force due à la tension superficielle du liquide et dont la résultante est verticale, toujours dirigée vers le bas et égale à $2\pi r\gamma \sin\theta_B$.

— La résultante des forces de pression est verticale et est égale à $\pi r^2 (P_A + \Delta P)$, P_A étant la pression atmosphérique, et $P_A + \Delta P$ la pression dans le liquide au voisinage du solide B. Notons qu'en l'absence de goutte le solide B était soumis sur la surface de contact à la pression $\pi r^2 P_A$. La présence de la goutte provoque finalement une force supplémentaire de pression égale à $\pi r^2 \Delta P$ qui aura soit un effet de portance si $\Delta P > 0$ (cas de la figure 2) soit un effet d'attraction du solide B vers le bas si $\Delta P < 0$ (cas de la figure 1).

Ce n'est donc que dans le cas de la figure 2 et lorsque $F = \pi r^2 \Delta P - 2\pi r \gamma \sin \theta_B$ est positif qu'un effet de portance est possible. Cet effet sera d'autant plus grand que ΔP sera grand et h petit. En effet si h est petit le rayon de courbure R_1 de la goutte dans le plan de la figure sera lui-même petit et la pression à l'intérieur de la goutte sera très élevée.

Calculons la valeur de la portance dans le cas ou h est supposé petit et $r \gg h$.

R_2 est le rayon de courbure dans le plan perpendiculaire à la figure et lorsque $r \gg h$, on a $R_2 \gg R_1$.

La loi de Laplace se réduit à $\Delta P = \gamma (1/R_1)$.

D'autre part lorsque h est petit les différences de pression hydrostatique en différents points de la goutte sont négligeables devant ΔP. Cela signifie que ΔP est pratiquement constant le long de CD. Le profil est donc un arc de cercle de rayon R_1. De simples considérations de géométrie permettent alors d'établir

$$\Delta P = \frac{\gamma}{h} (-\cos \theta_A - \cos \theta_B).$$

Considérons toujours $r \gg h$; on a $V = \pi r^2 h$. D'où la valeur de la portance sur le solide B,

$$F = \frac{V\gamma}{h^2} (-\cos \theta_A - \cos \theta_B) - 2\sqrt{\frac{\pi V}{h}} \gamma \sin \theta_B.$$

L'application numérique avec une goutte de mercure de volume 0,1 cm^3 entre deux plaques de verre conduit aux résultats suivants, en prenant $\theta_A = \theta_B = 140°$ et $\gamma = 435$ dynes/cm (valeurs habituellement données dans la littérature).

h (μ)	r (cm)	F (kgf)
1 000.....	0,56	0,00567
100.....	1,80	0,663
10.....	5,6	66,6
1.....	18	6660

Lorsque la hauteur h n'est pas imposée par l'opérateur, la distance de séparation des pièces doit se stabiliser à une valeur telle que la portance de la goutte soit égale à la charge appliquée sur le solide B.

Stabilité du système. — La goutte dans le système précédemment décrit se trouve dans une position métastable. Un très léger défaut de parallélisme provoque le déplacement de la goutte vers la zone où la distance séparant les plaques est la plus grande (il y a mouvement du liquide des zones où la pression est la plus forte vers les zones où la pression est la plus faible).

L'application pratique nécessitera la présence de zones de rétention de la goutte qui assureront la stabilité du système. On pourrait envisager des défauts volontaires de géométrie dans l'une ou l'autre surface, constitués par exemple par des trous en forme de calottes sphériques de grand rayon et de faible profondeur. Lors du déplacement relatif des deux solides, la goutte resterait alors statique par rapport à la surface dans laquelle se trouve la cavité (voir *fig.* 3).

L'intérêt de l'application pratique de ce principe, aux problèmes de lubrification limite (charges élevées et faibles vitesses) a été confirmée par des manipulations extrêmement simples menées au laboratoire.

La surface S_A est un plan en matière plastique. Des empreintes de dureté (trois au moins) permettent de créer facilement des zones de rétention des gouttes. De petites gouttes de mercure sont mises dans les empreintes. La surface S_B est une plaquette de verre que l'on charge plus ou moins avec des masses marquées. La hauteur des gouttes de mercure dépend de la charge appliquée et semble en accord avec la relation énoncée plus haut. La très grande mobilité de la plaque de verre confirme la valeur très faible des frottements dus au cisaillement du mercure. Les gouttes de mercure sont retenues dans les empreintes réalisées dans ce but.

Nous pensons que ce processus est susceptible d'exister au niveau microscopique dans de nombreux cas de lubrification limite.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) T. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 95, 1805, p. 65.

(2) P. S. De Laplace, *Mécanique céleste*, suppl. au livre X, Coureier, Paris, 1805.

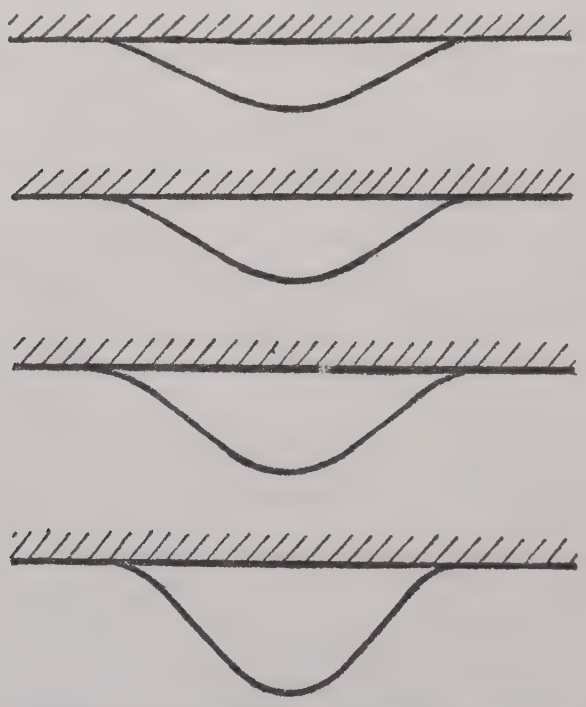
Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Ecully.*

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 277 (5 décembre 1973) Série C — 1175

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement d'un liquide sur un cylindre en rotation.* Note (*) de MM. **Jacques Chappuis, Jean-Marie Georges** et **Olivier Vlout**, présentée par M. Georges Champetier.

L'observation en lumière stroboscopée, d'une couche de liquide déposée sur un cylindre en rotation, montre que celle-ci est toujours formée de gouttes distinctes immobiles par rapport au cylindre. Ce comportement est discuté.

Un cylindre à axe horizontal, préalablement recouvert de liquide est entraîné en rotation à vitesse croissante. La montée en vitesse se fait lentement et régulièrement (quelques minutes pour passer de 10 à 50 tr/s avec un cylindre de 25 mm de diamètre).



Différentes configurations des gouttes sur le cylindre.

L'OBSERVATION EN LUMIÈRE STROBOSCOPÉE PERMET LES CONSTATATIONS SUIVANTES :

A. Le liquide se présente toujours sous forme de gouttes distinctes immobiles par rapport au solide.

B. A un instant donné, toutes les gouttes n'ont pas la même forme. Certaines sont applaties, d'autres sont un peu plus grosses et ventrues comme le montre la figure.

C. Chacune des gouttes se déforme continûment en prenant des profils de moins en moins applatis. Il existe une configuration limite provoquant la scission de la goutte. Une partie est éjectée, une autre reste sur le cylindre et donnera naissance à une nouvelle évolution.

D. La grosseur moyenne des gouttes diminue quand la vitesse augmente.

E. Suivant les couples solide-liquide on peut distinguer deux cas :

a. Les gouttes se raccordent suivant un angle non nul sur le cylindre apparemment sec. Ce cas est celui des liquides de tension de surface élevée ayant un comportement non mouillant vis-à-vis du solide considéré. A vitesse de rotation constante de tels systèmes sont en équilibre. A vitesse croissante le nombre de goutte sur le liquide est constant.

b. Les gouttes se rattachent à un film de liquide visible recouvrant toute la surface du cylindre. Ce cas est celui des liquides de faible tension de surface présentant un comportement mouillant vis-à-vis du solide considéré. A vitesse constante de tels systèmes évoluent dans le temps. A vitesse croissante, le nombre de gouttes sur le cylindre augmente.

Les observations faites à vitesse constante, sont tout à fait semblables à celles que l'on pourrait faire avec le liquide déposé sous une plaque horizontale dans le champ de pesanteur. L'analyse des forces est la même. Dans les deux cas la goutte est soumise à un champ d'accélération perpendiculaire à la surface : c'est l'accélération de la pesanteur g d'une part, et l'accélération centrifuge $\omega^2 R$ d'autre part (ω : vitesse angulaire de rotation; R : rayon du cylindre) variable pour nos expériences entre 40 et 250 g.

Différentes manipulations ont été effectuées :

1. Les photographies des gouttes prises chacune à des vitesses très légèrement inférieures à celles provoquant la rupture montrent des profils rigoureusement homothétiques, pour chaque couple solide-liquide.

2. Les gouttes éjectées sont recueillies sur une bande de papier. Chaque goutte provoquant une tache sur le papier, une façon de connaître la masse moyenne d'une goutte éjectée consiste à peser le papier avant et après la manipulation. Dans tous les cas on trouve une loi de la forme

$$m_e = k_1 \omega^{-3}; \tag{1}$$

k_1 étant une constante pour un couple solide-liquide donné.

3. Lorsque l'évolution d'une goutte est suivie (*cf.* observation C) il peut être constaté qu'elle se scinde pour des vitesses successives de rotation du cylindre $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n$. Dans le cas des couples solide-liquide présentant un comportement non mouillant, le rapport de deux vitesses successives a été trouvé constant :

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \ldots = \frac{\omega_{n-1}}{\omega_n} = k_2; \tag{2}$$

k_2 étant une constante pour un couple solide-liquide donné.

Il résulte de ces observations :

1. Dans tous les cas :

L'étude du profil des gouttes pendantes a conduit Bashforth et Adams ([1]) à attribuer à chaque goutte un facteur de forme β et un facteur de taille b liés par l'équation

$$\beta = \frac{b^2 \rho g}{\gamma}. \tag{3}$$

Dans cette équation ρ représente la différence des densités du milieu extérieur et du liquide de la goutte, g l'accélération de la pesanteur et γ la tension de surface du liquide de la goutte. Deux gouttes homothétiques ont même β, et le rapport de leurs masses est égal au cube du rapport des valeurs respectives de b. Dans notre cas l'équation (3) devient

$$\beta = \frac{b^2 \rho \omega^2 R}{\gamma}. \tag{4}$$

Soit m la masse d'une goutte sur le cylindre à l'instant précédent son éjection.

Pour un système solide-liquide donné la manipulation n° 1 permet d'écrire pour chaque goutte au moment précédent son éjection :

$$\beta = b^2 \omega^2 \frac{\rho R}{\gamma} \quad \text{est constant} \tag{5}$$

et

$$\frac{m}{b^3} \quad \text{est constant,} \tag{6}$$

(7) (5) et (6) conduisent à $m = k_3 \omega^{-3}$;

k_3 est une constante pour un couple solide-liquide donné. Appelons α coefficient de partage d'une goutte, c'est-à-dire le rapport de la masse éjectée sur la masse avant éjection.

Considérons l'éjection d'une goutte à une vitesse ω,

$$\alpha = \frac{m_e}{m}. \tag{8}$$

La combinaison des relations (1), (7) et (8) donne

$$\alpha = \frac{k_1}{k_3}. \tag{9}$$

Le coefficient de partage est toujours le même pour un système donné.

2. Dans le cas des couples solide-liquide à comportement non mouillant.

Considérons une seule goutte. Elle se scinde pour des vitesses successives de rotation du cylindre $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n$. Les masses éjectées sont respectivement $m_{e1}, m_{e2}, \ldots, m_{en}$. Les masses avant éjection sont respectivement $m_1, m_2, \ldots, m_n$. De plus la masse de la goutte entre deux éjections est constante, et la relation

$$m_n = m_{n-1} - m_{en} = m_{n-1}(1-\alpha) \tag{10}$$

est vérifiée quel que soit n.

La combinaison des relations (7) et (10) conduit à

$$\frac{\omega_n}{\omega_{n+1}} = (1-\alpha)^{1/3}. \tag{11}$$

Pour un système donné le rapport de deux vitesses successives d'éjection est constant.

Ce résultat avait été trouvé expérimentalement au cours de la manipulation n° 3.

3. Dans le cas des couples solide-liquide à comportement mouillant. Il existe un transfert de liquide du film dans les gouttes et la masse d'une goutte augmente entre deux éjections successives. Les équations (10) et (11) ne peuvent alors être écrites.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

(1) F. Bashforth et J. C. Adams, *An attempt to test the theory of capillary action*, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co., 1892.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Ecully.*

ETUDE THEORIQUE DU MOUILLAGE

SOMMAIRE

- Introduction. p. 97
- 1° Partie : Etude des interfaces fluides. p. 99
- 2° Partie : Apport de la thermodynamique dans les problèmes d'interfaces fluides. p. 125
- 3° Partie : Interfaces faisant intervenir un solide. p. 127
- 4° Partie : Le mouillage. p. 137
- 5° Partie : Etude approfondie d'un cas simple : lame verticale plongeant dans un liquide. p. 151
- 6° Partie : Systèmes réels : Hystérésis de l'angle de contact. p. 157
- 7° Partie : Application des parties précédentes à l'étude de l'adhésion solide-liquide. p. 171
- Annexe A. Etude thermodynamique des interfaces fluides. p. 189
- Annexe B. Etude mathématique des ménisques à axe de symétrie vertical p. 219
- Bibliographie. p. 227

INTRODUCTION

La physico-chimie des Surfaces concerne l'étude des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent à l'interface séparant deux phases.
Les différents types d'interfaces peuvent être classés en tenant compte des trois états de la matière : solide, liquide et gazeux.
On peut distinguer les interfaces suivantes :

- liquide-gaz
- liquide-liquide (non miscibles)
- solide-gaz
- solide-liquide
- solide-solide

Les interfaces concernant deux liquides miscibles entre eux, ou deux gaz, ne sont pas des interfaces stables.
Parmi les différents types d'interfaces nous conviendrons d'appeler "interfaces fluides", les deux premiers (liquide-gaz et liquide-liquide), qui séparent des phases suffisamment mobiles pour que l'interface prenne une configuration d'équilibre mécanique.

a) La détermination des lois régissant l'équilibre mécanique des interfaces fluides, constitue la première partie de ce texte.

b) L'étude thermodynamique rigoureuse des systèmes comportant des interfaces fluides permet, d'une part de retrouver les lois qui régissent l'équilibre mécanique, d'autre part d'établir les relations auxquelles doit satisfaire un système en état d'équilibre physico-chimique. L'étude thermodynamique rigoureuse a été reportée en annexe. Dans la deuxième partie du texte, seuls les résultats thermodynamiques nécessaires par la suite, sont cités et discutés.

c) Une présentation des interfaces faisant intervenir un solide est faite dans la troisième partie.
Dès cette partie, et dans les parties ultérieures concernant le mouillage, une part importante du texte est entièrement originale.
Les points nouveaux particulièrement importants sont les suivants :
- justification de l'équation vectorielle de Young.
- analyse vectorielle et signification physique du travail d'adhésion.
- étude approfondie du ménisque cylindrique, et estimation du travail total nécessaire pour former un tel ménisque dans des conditions réversibles.
- analyse du phènomène d'hystérésis et établissement de relations originales permettant de dépouiller les résultats expérimentaux.
- critique de la théorie de Zisman et exposé d'une théorie nouvelle du mouillage. Applications à l'adhésion.

Seule la première partie -celle concernant les interfaces fluides- ne fait intervenir aucune modification par rapport aux ouvrages classiques ; le lecteur familiarisé avec les problèmes d'interfaces, pourra se contenter de prendre connaissance de la liste des sujets traités, et qui sont indiqués en tête de chaque paragraphe. La lecture attentive de cette première partie est, par contre, vivement recommandée aux lecteurs non spécialistes car sa connaissance est absolument nécessaire à la compréhension de la suite.

ére PARTIE ETUDE DES INTERFACES FLUIDES

Dans ce chapitre, figure l'ensemble des notions que l'on a coutume d'appeler la "capillarité".

1. 1. TENSION SUPERFICIELLE OU TRAVAIL SPECIFIQUE DE SURFACE : γ

Accroître la surface libre d'un liquide pur, revient obligatoirement à appeler à la surface, des molécules qui se trouvaient auparavant au sein du liquide.
Pour amener en surface de nouvelles molécules, il est toujours nécessaire de fournir un travail.
En effet, les molécules superficielles ont moins de voisines que les molécules profondes, et il faut rompre des liaisons intermoléculaires pour amener des molécules profondes en surface.
Pour un liquide pur donné, à température constante donnée, le travail correspondant à un accroissement d'aire de une unité de surface est statistiquement toujours le même, à condition que la transformation soit réalisée réversiblement.
Pour accroître réversiblement l'étendue d'une surface, il faut exercer dans son plan la force juste nécessaire, f, également répartie le long de la longueur L de la ligne de discontinuité de la surface, et perpendiculairement à celle-ci. En déplaçant cette ligne de dl, on accroît la surface de $dA = L \cdot dl$. Le travail $d\tau$ associé à un déplacement dl du point d'application de f, vaut :

$$d\tau = f.\ dl = \frac{f}{L}\, dA \qquad (1.\ 1)$$

On appelle tension superficielle γ, la force dont la valeur est f/L. Elle représente la force nécessaire pour maintenir en équilibre l'unité de longueur de la ligne de discontinuité. Elle s'exerce naturellement, dans le plan de la surface du liquide, perpendiculairement à la ligne de discontinuité de la surface et sur chaque unité de longueur de celle-ci. Son sens correspond à celui qui entrainerait une diminution de la surface du liquide. γ s'exprime en dynes/cm ou en N/m. γ peut être également appelé TRAVAIL SPECIFIQUE DE SURFACE. γ représente en effet le travail nécessaire pour former une nouvelle unité de surface : si on utilise $\gamma = f/L$ extrait de l'équation (1. 1), on aboutit à :

$$\gamma = \frac{d\tau}{dA} \qquad (1.\ 2)$$

γ s'exprime alors en erg/cm^2 ou en joules/m^2.
Soit F l'énergie libre du système constitué par la surface et les phases qu'elle sépare. Certains auteurs assimilent γ à la limite du rapport $\Delta F/\Delta A$, lors d'une variation finie de l'aire interfaciale. Cette définition ne saurait être valable que si le système est tel que la variation de A, demeure indépendante des autres variables, c'est à dire si l'opération est effectuée de manière isotherme. Or lors d'un accroissement de surface, le système absorbe de la chaleur appelée "chaleur d'extension de surface". Pour maintenir constante la température d'un système, il faut lui fournir une certaine quantité de chaleur. (Voir à ce sujet les paragraphes 2. 2 et A. 7). Ainsi seule la relation :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{v_1\ v_2 \ldots . v_n} \qquad (1.\ 3)$$

dans laquelle A, v_1, v_2, ... v_n sont les variables définissant le système, est thermodynamiquement correcte dans tous les cas. Elle n'est directement utilisable que lorsque toutes les variables sont indépendantes.

1. 2. LA MEMBRANE CONTRACTILE

La figure 1. 1 représente un cadre (en fil de fer par exemple), dont un bord AB est mobile. En plongeant ce cadre dans une solution savonneuse, et en le retirant avec précaution, on obtient une lame liquide limitée aux quatre côtés du cadre. Cette lame est d'épaisseur non négligeable, et la surface de l'interface liquide-vapeur est égale au double de celle du cadre. Pour maintenir le bord mobile en équilibre, il faut exercer sur chacune de ses unités de longueur, une force égale au double de la tension superficielle de la solution savonneuse.
Déposons délicatement sur une face de la lame un fil noué sur lui même (figure 1. 1) et perçons avec une épingle la lame liquide, à l'intérieur de la boucle constituée par le fil.
Le fil prend alors la forme d'une circonférence (figure 1. 2), ce qui contribue à réduire au maximum la surface interfaciale restante. Ce résultat expérimental est la preuve que la tension de surface s'exerce également dans toutes les directions.
Cette expérience nous conduit à assimiler la surface de deux fluides non miscibles à une membrane élastique très mince, également tendue dans tous les sens.
Dès 1805, Young énonçait :
"TOUT SE PASSE COMME SI LES DEUX FLUIDES HOMOGENES ETAIENT SEPARES PAR UNE MEMBRANE SANS EPAISSEUR ET UNIFORMEMENT TENDUE"
L'hypothèse de l'existence à la surface d'un liquide d'une membrane ayant tendance à se contracter a été envisagée et discutée, en particulier par ADAM {1. 1} . Une telle membrane n'existe pas dans la réalité : on ne peut la séparer du liquide ; c'est cependant une image extrêmement utile pour expliquer les phénomènes de capillarité.
MACROSCOPIQUEMENT, LA TENSION INTERFACIALE EST DONC UNE FORCE QUI S'EXERCE EN TOUT POINT D UNE INTERFACE DANS LE PLAN DE L'INTERFACE ET DANS TOUTES LES DIRECTIONS . SA VALEUR EST LA MEME EN TOUT POINT D'UN MEME LIQUIDE. ELLE PEUT ETRE MESUREE LE LONG D'UNE LIGNE DE DISCONTINUITE D'UNE INTERFACE. ELLE EST ALORS TANGENTE A LA SURFACE INTERFACIALE, NORMALE A LA LIGNE DE DISCONTINUITE, ET DIRIGEE DANS LE SENS QUI TEND A DIMINUER L'AIRE DE L'INTERFACE

1. 3. POSITION DE LA TENSION INTERFACIALE DANS LA COUCHE SUPERFICIELLE - SURFACE DE TENSION

Empruntons à R. DEFAY et I. PRIGOGINE {1. 37} le raisonnement suivant :
L'interface peut être définie comme la couche superficielle séparant deux phases et dont les propriétés sont nettement différentes de celles des phases volumiques. A la réalité complexe de deux phases séparées par une couche superficielle (figure 1. 3), YOUNG substitue un modèle simplifié (figure 1. 4), dans lequel les deux phases demeurent uniformes jusqu'au contact d'une surface géométrique uniformément tendue, appelée surface de tension.
Il est évident que si nous connaissions le détail des forces qui s'exercent dans la couche superficielle, nous pourrions calculer le niveau exact où il faut placer la tension dans le modèle simplifié pour rendre celui-ci mécaniquement équivalent au système réel. Ainsi, par exemple, considérons dans un système sans pesanteur, la sollicitation subie par une section normale, dans une couche cylindrique (figure 1. 5). Pour cela, par une droite AB, normale à la couche, menons un plan de largeur dl, qui pénètre dans la couche suivant une génératrice de cylindre. Etudions les efforts normaux à ce plan, exercés par la portion de fluide située à sa gauche en la figure 1. 3. De A en A' on se trouve dans la

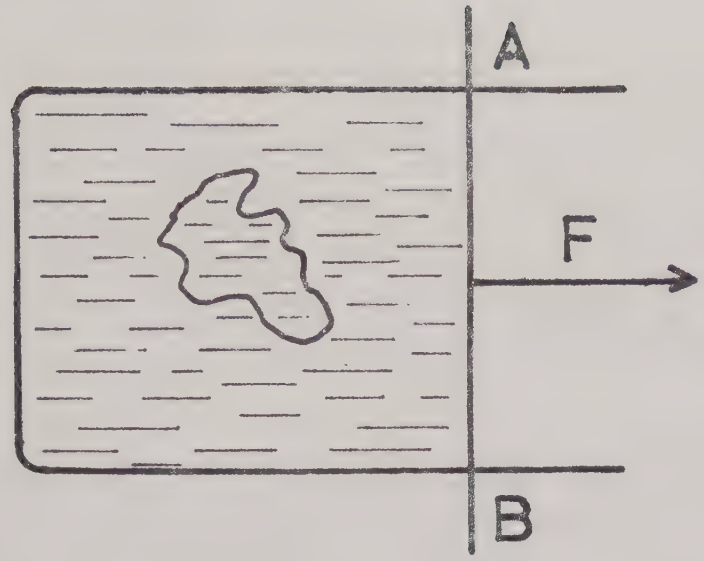


FIGURE 1.1

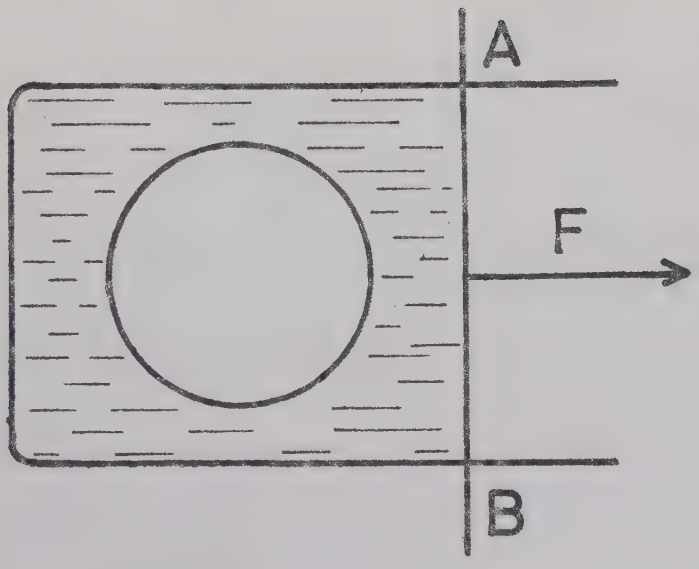


FIGURE 1.2

phase seconde, en milieu homogène ; il n'y a pas d'autre sollicitation que celle la pression p". En A' la normale AB pénètre dans ce milieu hétérogène que constitue la couche superficielle. L'importance de la sollicitation varie de A' à B' suivant une loi inconnue ; tout ce que l'on peut affirmer, c'est qu'en général , quelque part dans cette couche, des tensions (tractions par unité de surface) se substituent aux pressions. De B à B' règne à nouveau un milieu homogène et la sollicitation à laquelle est soumise la section normale se réduit à la pression P'.

Comparons cette sollicitation à celle qui correspondrait au modèle représenté par la figure 1. 4. Ici les phases restent homogènes jusqu'à la surface idéale qui les sépare ; la section normale subit l'action de la pression P" de A en C, et celle de P' de C en B. Attribuons à la surface une tension superficielle γ telle que le modèle (figure 1. 4), soit mécaniquement équivalent au modèle réel. Ecrivons les conditions de cette équivalence pour les efforts normaux sur la section AB, en appliquant à celle-ci les règles de la mécanique des solides. (Ces conditions, sans être nécessaires et suffisantes, seront en tout cas nécessaires).

Remarquons que les poussées dûes aux pressions sur les portions AA' et BB' sont respectivement identiques dans les deux systèmes. Elles ne joueront donc aucun rôle dans les conditions d'équivalence. Nous pourrons ainsi nous borner à écrire ces conditions pour la portion A'B'. L'équivalence sera dès lors assurée pour toute section de hauteur quelconque, à condition que cette hauteur puisse traverser de part en part la couche superficielle. Nous effectuerons ici le calcul en admettant, à titre d'exemple, que les tensions varient continûment d'un niveau à l'autre dans la couche ; le calcul serait un peu différent, mais aussi facile, si les forces d'attraction se trouvaient, au contraire, localisées dans certains "feuillets" de molécules ou d'atomes.

Prenons un axe des x, d'origine A' suivant la normale A'B. Désignons par t les tensions normales à la section A'B (par unité de surface) estimées sur l'axe y. Par convention, t positif désigne donc une tension et t négatif une pression. Dans le système réel , la projection sur l'axe des y de toutes les forces appliquées à A'B' correspond à :

$$dl \int_0^e t\,dx \qquad (1.\ 4)$$

Expression dans laquelle e désigne l'épaisseur A'B' et dl la largeur. Dans le modèle de YOUNG cette projection est égale à :

$$\gamma dl - p'' x_0 dl - p' (e - x_0)\, dl \qquad (1.\ 5)$$

expression dans laquelle x_0 désigne la longueur A'C.

La relation :

$$\int_0^e t\,dx = \gamma - p'' x_0 - p' (e - x_0) \qquad (1.\ 6)$$

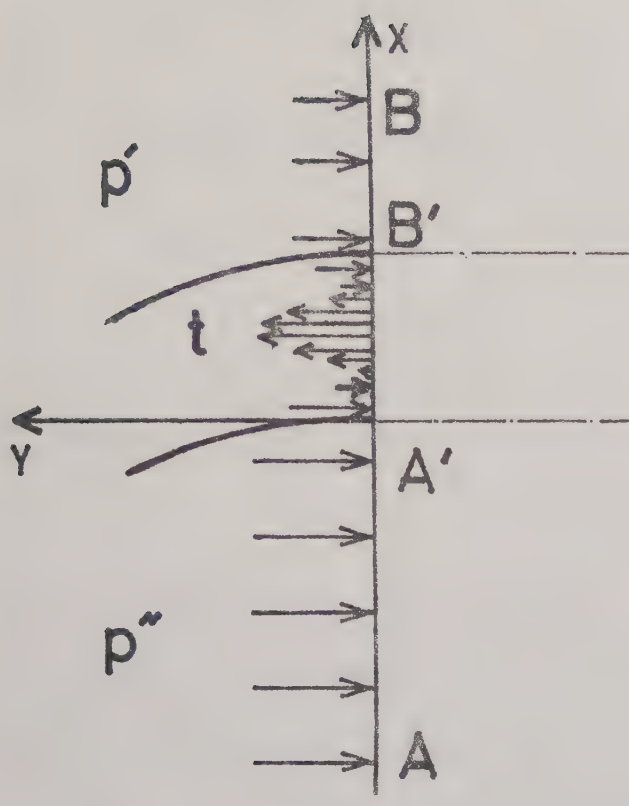
constitue donc une première condition d'équivalence.

Ecrivons d'autre part, l'équivalence des moments, autour du point A' par exemple nous aurons la seconde condition :

$$\int_0^e tx\,dx = \gamma x_0 - p'' x_0 \frac{x_0}{2} - p' (e - x_0) \left(\frac{e + x_0}{2}\right) \qquad (1.\ 7)$$

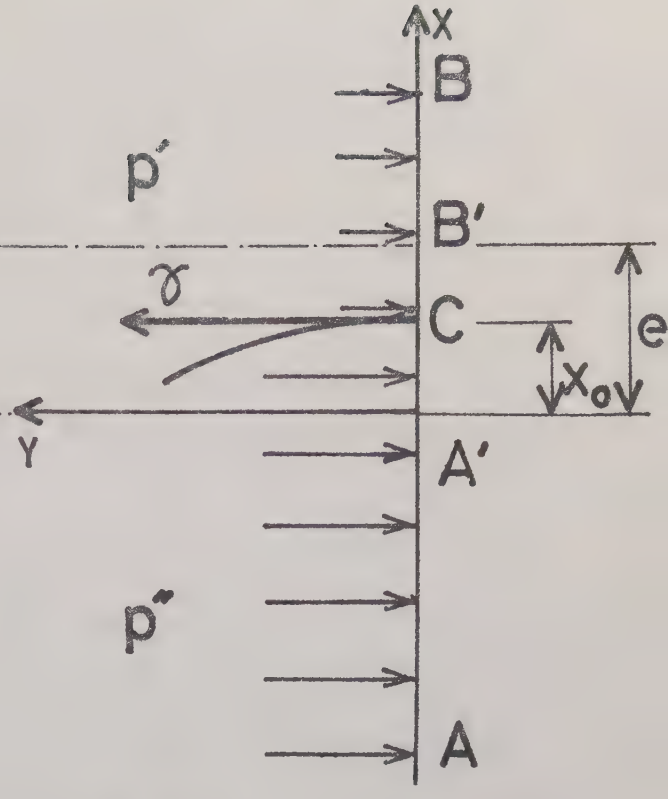
Les deux équations (1.6) et (1. 7) déterminent les deux inconnues γ et x_0. On voit donc que l'état microscopique existant dans la couche, détermine complètement la valeur de la tension superficielle et la position de la surface où elle s'exerce.

En fait la tension superficielle ne résulte généralement pas d'un calcul, mais est mesurée expérimentalement par ses manifestations macroscopiques ; ces



Modéle réel

FIGURE 1.3



Modéle de Young

FIGURE 1.4

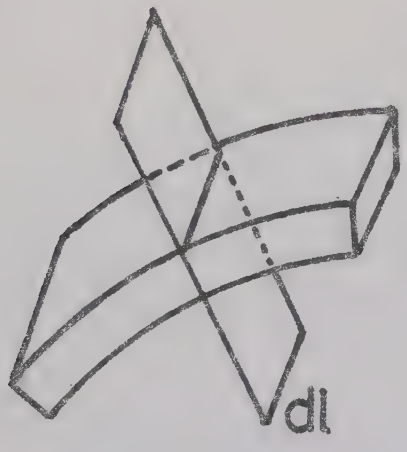


FIGURE 1.5

mesures ne permettent pas de connaître avec précision la position de la surface où elle s'exerce. Il est néanmoins important de retenir que, du point de vue théorique, la position de cette surface, appelée surface de tension, est parfaitement déterminée.

Remarque : la tension superficielle ne doit pas être confondue avec la tension de couche Θ , simple résultante des tensions existant dans la couche :

$$\Theta = \int_0^e t\,dx$$

Il résulte de (1. 6) que :

$$\gamma = \Theta + p''x_0 + p'(e - x_0) \qquad (1.\ 8)$$

Les mesures expérimentales de tension superficielle, donnent γ et non Θ . Nous verrons en effet que c'est γ qui apparait dans l'équation d'équilibre macroscopique de la surface, équation toujours utilisée dans les mesures de tension superficielle.

1. 4. ORIGINES DE LA TENSION SUPERFICIELLE

La tension superficielle n'est en fait que la conséquence macroscopique du déséquilibre des forces de cohésion, qui existent entre les molécules constituantes d'un liquide, et qui empêchent le liquide de devenir de la vapeur. Les forces intermoléculaires, qui donnent naissance à la tension de surface, sont de différents types (tableau 1. 1). Ce sont des forces à courtes distances, et qui proviennent d'interactions physiques et chimiques entre deux ou plusieurs particules. On considère généralement qu'elles sont additives.

A - Liaisons primaires (chimiques)

1 Homopolaires (liaisons covalentes)
2 Hétéropolaires (liaisons ioniques)
3 Liaisons hydrogène (très fortement polaires)

B - Liaisons métalliques

C - Liaisons secondaires (Physiques)

1 Forces de dispersion de LONDON (non polaire-non polaire)
2 Forces de DEBYE (polaire induite-polaire)
3 Forces de KEESOM (polaire-polaire)

TABLEAU 1. 1 : Classement des forces intermoléculaires par HOUWINK { 1. 2 }

Le tableau 1. 1 bis montre que les liaisons primaires (A) et métalliques (B) mettent en jeu des énergies beaucoup plus importantes que les liaisons secondaires :

Type	Exemple	Chaleur nécessaire pour sublimer le solide (exprimée en ergs/liaison)	
Ionique	Cristal de NaF	300	10^{-14}
Covalente	Diamant	300	10^{-14}
Métallique	Cuivre	500	10^{-14}
Van der Waals	Méthane solide	15	10^{-14}

TABLEAU 1. 1. bis : Ordre de grandeur des forces intermoléculaires d'après TABOR {1. 36 }

Les molécules des corps soumis à des liaisons du type A ou B sont donc fortement unies et les températures de fusion de ceux-ci, sont situées dans la partie supérieure du domaine de ces températures.
A température égale, les tensions superficielles des liquides soumis à des liaisons des groupes A ou B sont donc beaucoup plus importantes, que celles des liquides soumis à des liaisons du groupe C.
Les forces d'attraction du groupe C sont généralement désignées sans distinction du nom de forces de Van der Waals. Lorsque ces dernières forces sont seules en présence, les valeurs des tensions superficielles peuvent être calculées et sont généralement compatibles avec les valeurs expérimentales.

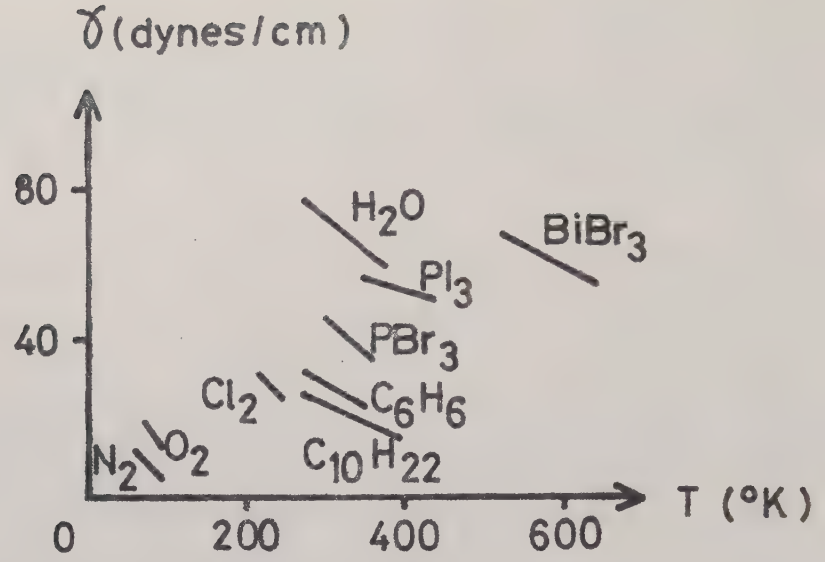
1. 5. VARIATION DE LA TENSION DE SURFACE AVEC LA TEMPERATURE

La tension de surface des liquides purs en présence de leur vapeur décroît, en général, linéairement en fonction de la température. La figure 1. 6 illustre la variation de la tension superficielle d'un certain nombre de liquides purs en fonction de la température.
La figure 1. 7 indique les variations de la tension superficielle de différents alcanes, en fonction du rapport T/T_c , dans lequel T représente la température de la mesure, et T_c (1) la température critique du corps étudié.

La tension de surface de tous les liquides purs est nulle à leur température critique et la tension interfaciale entre deux liquides est nulle à la température critique de la solution. Au voisinage de la température critique, la densité de la vapeur devient presque égale à la densité du liquide, et par suite, les forces de Van der Waals dues à la phase vapeur, ne peuvent plus être négligées.

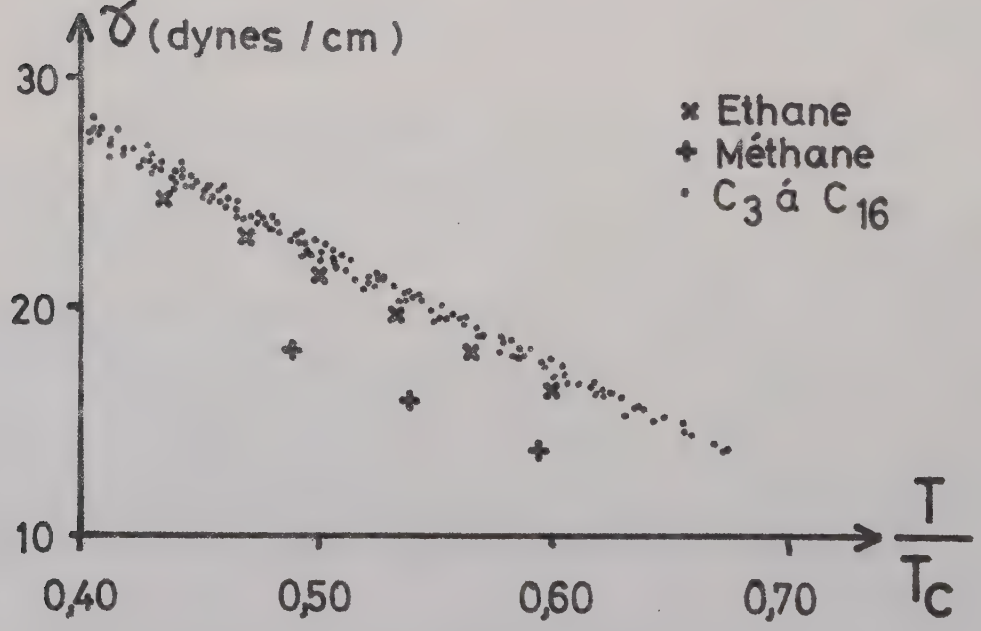
---

(1) Rappelons que la température critique est la température au dessus de laquell un gaz ne peut plus être liquéfié par le seul effet de la pression. Elle vaut, par exemple, - 82°C pour le méthane, 32,2°C pour l'éthane, 96,8°C pour le propane, 152°C pour le n-butane, 296°C pour le n-octane et 386°C pour le n-dodécane.



VARIATIONS DE LA TENSION DE SURFACE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (tiré de référence [1.3])

FIGURE 1.6



TENSIONS DE SURFACE MESURÉES DES N-ALCANES, Á DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES (tiré de référence [1.3])

FIGURE 1.7

Le déséquilibre des forces s'exerçant sur les molécules superficielles diminue quand la cohésion de la vapeur devient comparable à la cohésion du liquide. La surface devient de moins en moins définie.
De nombreuses relations ont été proposées pour relier la tension de surface à la température critique :

a) celle d'Eötvös {1. 4 }: $\gamma V^{2/3} = k\,(T_c - T)$, (1. 8)

dans laquelle V représente le volume molaire à la température T.

b) celle de Van der Waals {1. 5} : $\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$ (1. 9)

pour laquelle γ_0 est indépendant de la température et n = 1,23

c) Guggenheim {1. 6} propose une formule identique avec n = 11/9 = 1,233

1. 6. VALEURS NUMERIQUES DE LA TENSION DE SURFACE

La tension de surface d'un très grand nombre de liquides purs à 20°C est donnée dans les tableaux (7. 1) et (7. 2) de la septième partie.
Le tableau 1. 2 indique la valeur de la tension superficielle à des températures pour lesquelles ils sont liquides, de composés solides ou gazeux à température ordinaire.
Le tableau 1. 3 donne les valeurs des tensions interfaciales d'un certain nombre de couples de liquides non miscibles.
Toutes les valeurs figurant dans les tableaux (7. 1), (7. 2), (1. 2) et (1. 3) sont d'origine expérimentale ; on notera la précision généralement satisfaisante avec laquelle ces valeurs sont obtenues, et qui se traduit par la présence de trois et souvent quatre chiffres significatifs. Les méthodes de mesures sont indiquées au paragraphe 1. 12.

Corps	Température	γ_{LV} (dynes/cm)	Référence
Hélium	1°K	0,365	(1, 7)
Hydrogène	20°K	2,01	(1, 8)
Azote	70°K	9,41	(1, 9)
Argon	90°K	11,86	(1, 9)
Oxygène	77°K	15,7	(1,10)
Ethane	184,6°K	16,63	(1,11)
Sodium	130°C	198	(1,12)
Etain	332°C	543,8	(1,13)
Argent	1 100°C	878,5	(1,14)
Cuivre	1 085°C	1 300	(1,15)
Fer	1 510°C	1 880	(1,15)
$KClO_3$	368°C	81	(1,16)
$NaNO_3$	308°C	116,6	(1,17)
$K_2Cr_2O_7$	397°C	129	(1,16)
$Ba(NO_3)_2$	595°C	134,6	(1,17)

TABLEAU 1. 2 : Tension superficielle de corps gazeux ou solides, à des températures pour lesquelles ils sont présents à l'état liquide.

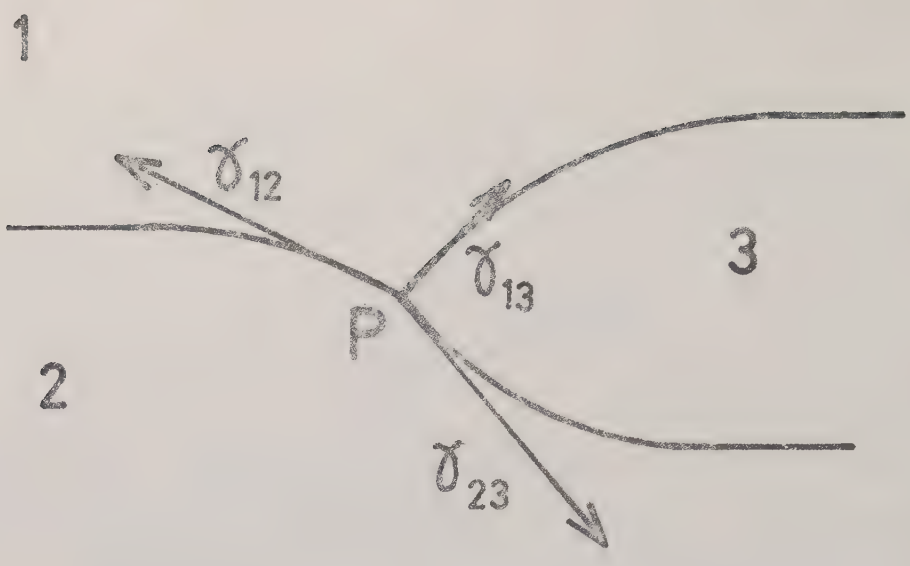


FIGURE 1.8

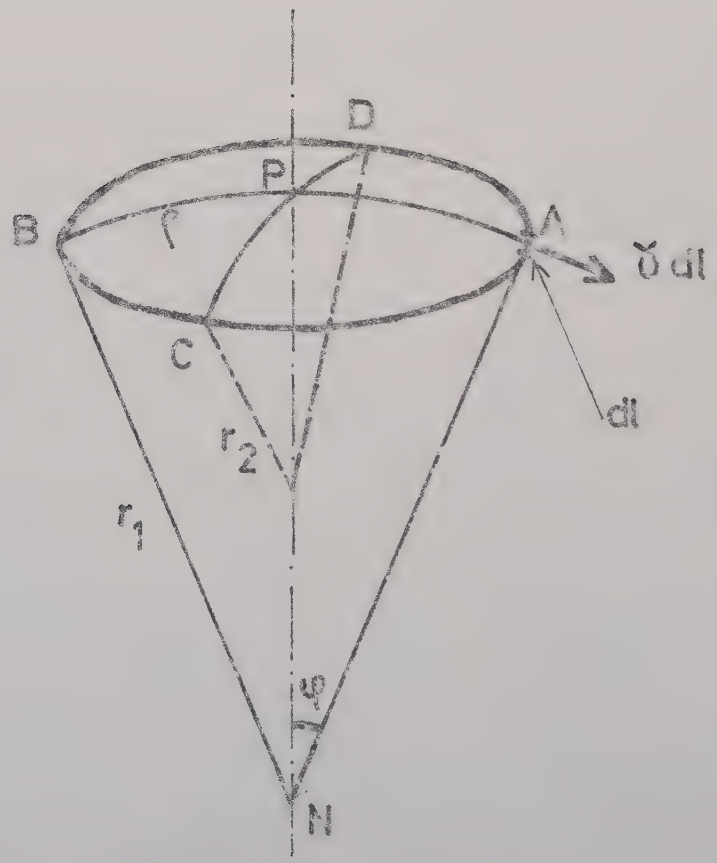


FIGURE 1.9

Couples liquides	γ_{LL} (dynes/cm)	Références
eau - n-butyl alcool	1,8	{1,18}
eau - acétate d'éthyle	6,8	{1,18}
eau - acide heptanoïque	7,0	{1,19}
eau - benzaldéhyde	15,5	{1,19}
eau - nitrobenzène	25,2	{1,18}
eau - benzène	35	{1,19}
eau - CCl_4	45	{1,19}
eau - n-heptane	50,2	{1,19}
eau - mercure	415	{1,20}
Mercure - éthanol	389	{1,19}
Mercure - n-hexane	378	{1,19}
Mercure - n-heptane	378	{1,19}
Mercure - benzène	357	{1,20}

TABLEAU 1. 3 : Tensions interfaciales de couples liquides non miscibles à 20°C

1. 7. EQUILIBRE D'UNE ARETE

On rencontre en capillarité des arêtes formées par la rencontre de trois surfaces. Soit le système comprenant trois phases fluides en contact - de l'air (1), de l'eau (2), de l'huile (3)- et présentant une arête commune. Ainsi la figure 1. 8 représente la coupe perpendiculaire à une arête d'une goutte d'huile à la surface de l'eau. A l'équilibre, l'air est saturée de vapeur d'eau et de vapeur d'huile.
Les trois fluides (1), (2), (3) ont une arête commune perpendiculaire au plan de la figure au point P.
Appelons γ_{12}, γ_{13} et γ_{23} les tensions interfaciales des surfaces séparant respectivement les fluides 1 et 2, 1 et 3 et 2 et 3. Un élément d'arête, de longue dl, situé en P, est sollicité par les trois forces $\vec{\gamma}_{12}$ dl, $\vec{\gamma}_{13}$ dl, $\vec{\gamma}_{23}$ dl.
L'équilibre du point P est caractérisé par l'égalité vectorielle :

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{13} + \vec{\gamma}_{23} = 0 \qquad (1.\ 10)$$

établie par Neumann {1. 21}, et appelée"loi du triangle de Neumann". Les expériences de N. Fuchs {1. 22} ont confirmé la validité de cette loi.

1. 8. LOI DE LAPLACE : CONDITION D'EQUILIBRE MECANIQUE D'UNE SURFACE

Considérons un point P appartenant à une surface quelconque représentée figure (1. 9), et traçons sur cette surface une courbe à distance constante, ρ, du point P (distance curviligne).
Cette courbe définit une calotte dont nous nous proposons de déterminer les conditions d'équilibre en considérant ρ extrêmement petit. Deux plans

orthogonaux et contenant la normale en P à la surface, coupent la calotte suivant les arcs AB et CD de rayons de courbure r_1 et r_2;

En vertu du théorème d'EULER, r_1 et r_2 doivent vérifier la relation :

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \qquad (1.11$$

dans laquelle R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux.

Pour maintenir en équilibre un élément dl passant par A, et appartenant au conto il faut exercer sur celui-ci une force γdl dont la projection sur la normale PN correspond à :

$$\gamma \, dl \sin \phi = \gamma \, dl \, \phi = \gamma \, dl \frac{\rho}{r_1} \qquad (1.1$$

ϕ étant l'angle extrêmement petit $\widehat{PNA}$.

A l'ensemble de quatre éléments dl du contour situés en A, B, C, et D, est associée une force normale à la calotte, et égale à :

$$\gamma \, dl \left(\frac{2\rho}{r_1} + \frac{2\rho}{r_2}\right) = 2 \rho\gamma \, dl \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (1.1$$

L' intégration étendue à tout le contour nous conduirait à l'obtention d'une résultante normale quatre fois trop grande, puisque chaque élément serait intervenu quatre fois. La résultante normale est donc égale à :

$$\rho \frac{\gamma}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \cdot 2\pi\rho = \pi\rho^2\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (1.1$$

Elle ne peut être équilibrée que par une différence de pression ΔP de part et d'autre de la surface.

D'où les relations :

$$\Delta P \, \pi\rho^2 = \pi\rho^2\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (1.1$$

et

$$\boxed{\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)} \qquad (1.1$$

La pression correspondant au côté concave est supérieure à celle correspondant côté convexe. Dans le cas d'une surface plane, R_1 et R_2 sont infinis. Il n'y a pas de différence de pression de part et d'autre de l'interface. La relation à laquelle nous venons d'aboutir avait été énoncée par LAPLACE {1. 35} à partir de considérations concernant l'ascension des liquides dans les tubes capillaire Cette loi permet à elle seule d'aborder tous les problèmes concernant les profi des ménisques et les formes de gouttes. En l'absence de champ de forces, les surfaces délimitant des phases différentes sont, en général, sphériques ou planes En présence du champ de pesanteur g, il suffira de considérer dans les calculs, que deux points, distants d'une cote z, et situés dans un même fluide de densit ρ_1, possèdent une différence de pression hydrostatique égale à $\rho_1 gz$.

1. 9. MENISQUES CYLINDRIQUES DANS LE CHAMP DE LA PESANTEUR

Il s'agit de ménisques du type de ceux représentés sur la figure (1. 10) La présence d'une surface solide plane est nécessaire à leur existence. Nous n ' examinerons dans cette partie que le profil de l'interface entre les deux phases fluides sans nous préoccuper du raccordement du liquide au solide, ce qui fera l'objet de la cinquième partie.

La figure 1. 11 représente le profil dans une section droite du ménisque. Nous prendrons respectivement comme rayons de courbure de la surface, celui situé dan le plan de la figure, R, et celui qui lui est perpendiculaire, lequel est infini La loi de LAPLACE se réduit à :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R} \right) \qquad (1.\ 17)$$

M représente un point quelconque du profil.
Soient M' un point proche de M dans la phase fluide de plus forte densité ρ_1, et M'' un point proche de M dans la phase fluide de plus faible densité ρ_2 .
La phase de densité ρ_1 est toujours un liquide. Celle de densité ρ_2 peut-être un liquide non miscible au précédent, ou un gaz.
M se trouve à la distance z au dessus de la partie plane de l'interface où règne la pression P.
Les pressions en M' et M'' sont respectivement :

$$P_{M'} = P - \rho_1 gz \qquad \text{et} \qquad P_{M''} = P - \rho_2 gz$$

et $$\Delta P = P_{M''} - P_{M'} = (\rho_1 - \rho_2)\ gz = \Delta\rho\ gz \qquad (1.\ 18)$$

ΔP représente la variation de pression due à la courbure de l'interface. En combinant (1. 17) et (1. 18) : $\Delta\rho gz = \gamma \frac{1}{R}$ (1. 19)

Equation Cartésienne de la courbe

$$z = f(x)$$

Le rayon de courbure R s'écrit :

$$R = \frac{\left[1 + (dz/dx)^2 \right]^{3/2}}{d^2z/dx^2} \qquad (1.\ 20)$$

L'équation (1. 19) devient :

$$\Delta\rho gz = \gamma \frac{d^2z/dx^2}{\left[1 + (dz/dx)^2\right]^{3/2}} \qquad (1.\ 20)$$

Lorsque la surface du liquide est plane à une distance infinie du ménisque, la résolution de l'équation différentielle (1. 20) conduit à :

$$x = (2a^2 - z^2)^{1/2} - \frac{a}{\sqrt{2}} \ln \left[\frac{|z|}{a\sqrt{2} - (2a^2 - z^2)^{1/2}} \right] + C \qquad (1.\ 21$$

a représente la constante capillaire définie par $a^2 = 2\gamma/\Delta\rho\ g$ (1. 20

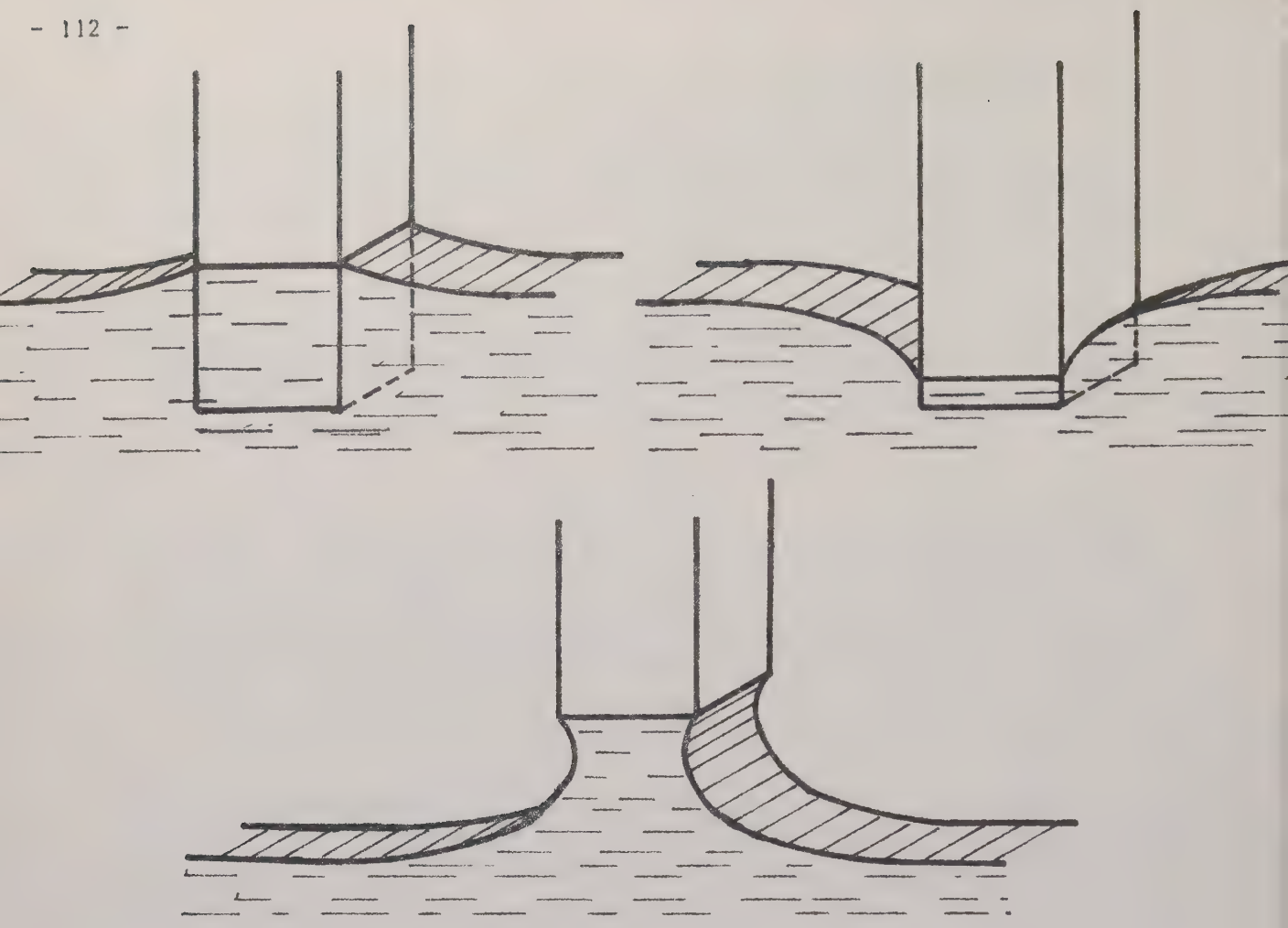


FIGURE 1.10 : MENISQUES CYLINDRIQUES.

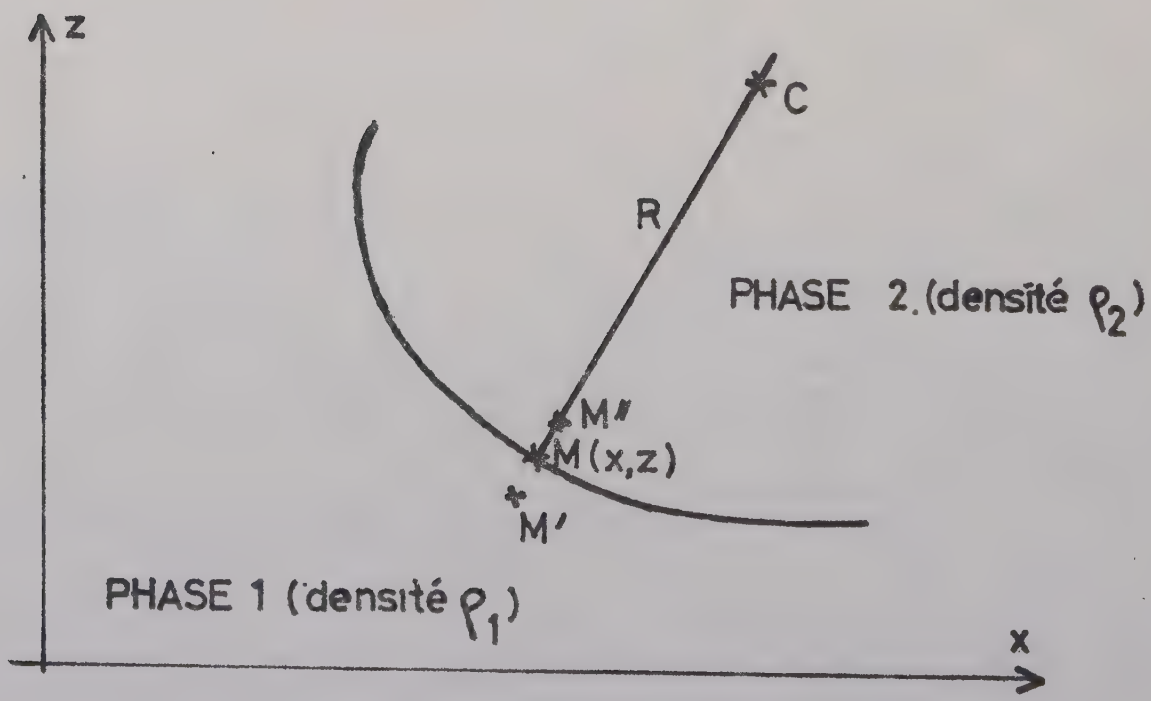


FIGURE 1.11

et C une constante qui dépend de l'origine de l'axe des abscisses)

La représentation graphique (figure 1. 12) de cette équation constitue le profil des ménisques cylindriques.
Cette courbe se compose de deux parties symétriques par rapport à Ox.
La partie $z > 0$ correspond aux ménisques situés au-dessus de la partie plane de l'interface et la partie $z < 0$ correspond à ceux situés au dessous.
L'importance de l'équation (1. 21) et de sa représentation graphique réside dans le fait qu'un ménisque cylindrique est complètement décrit par la constante capillaire a :

$$a = \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho\, g}} \qquad (1.\ 23$$

qui ne fait intervenir que des paramètres qui dépendent du liquide.

LA COURBE EST UNIQUE POUR UN LIQUIDE DONNE A UNE TEMPERATURE DONNEE

Ainsi, si nous avions utilisé le même liquide, les différentes sections droites des ménisques de la figure 1. 10 eussent conduit à des profils correspondant tous à des portions de la même courbe, dont nous avons donné l'équation.
La nature du solide intervient aux conditions limites, mais ne conditionne pas l'allure géométrique du profil du ménisque.

Equation paramétrique de la courbe

L'angle ϕ de la tangente en un point M de la courbe avec l'horizontale, est un paramètre très utile.
Soit M_1 un point voisin de M sur le profil (figure 1. 13)
On a :

$$MM_1 = ds \qquad (1.\ 24$$

M_1 est repéré par l'angle $\phi + d\phi$.

Les normales à la courbe en M et en M_1 se coupent en un point P.

Constatons que :

$$PM_1 = PM = R \qquad (1.\ 25$$

(R est le rayon de courbure au profil, en M), et :

$$\widehat{MPM}_1 = d\,\phi \qquad (1.\ 26$$

d'où :

$$R\, d\phi = ds \qquad (1.\ 27$$

or :

$$\sin\phi = \frac{dz}{ds} \qquad (1.\ 28$$

Utilisons l'équation de LAPLACE :

$$\Delta\rho g z = \frac{\gamma}{R} \qquad (1.\ 1$$

et combinons (1. 27), (1. 28) et (1. 17). Nous obtenons :

$$\Delta\rho\ g\ z\ dz = \gamma\ d\phi\ \sin\phi \qquad (1.\ 29$$

dont l'intégration conduit à : $\frac{\Delta\rho\ g}{2}\left[z^2\right]_0^z = \gamma\left[-\cos\phi\right]_0^\phi$

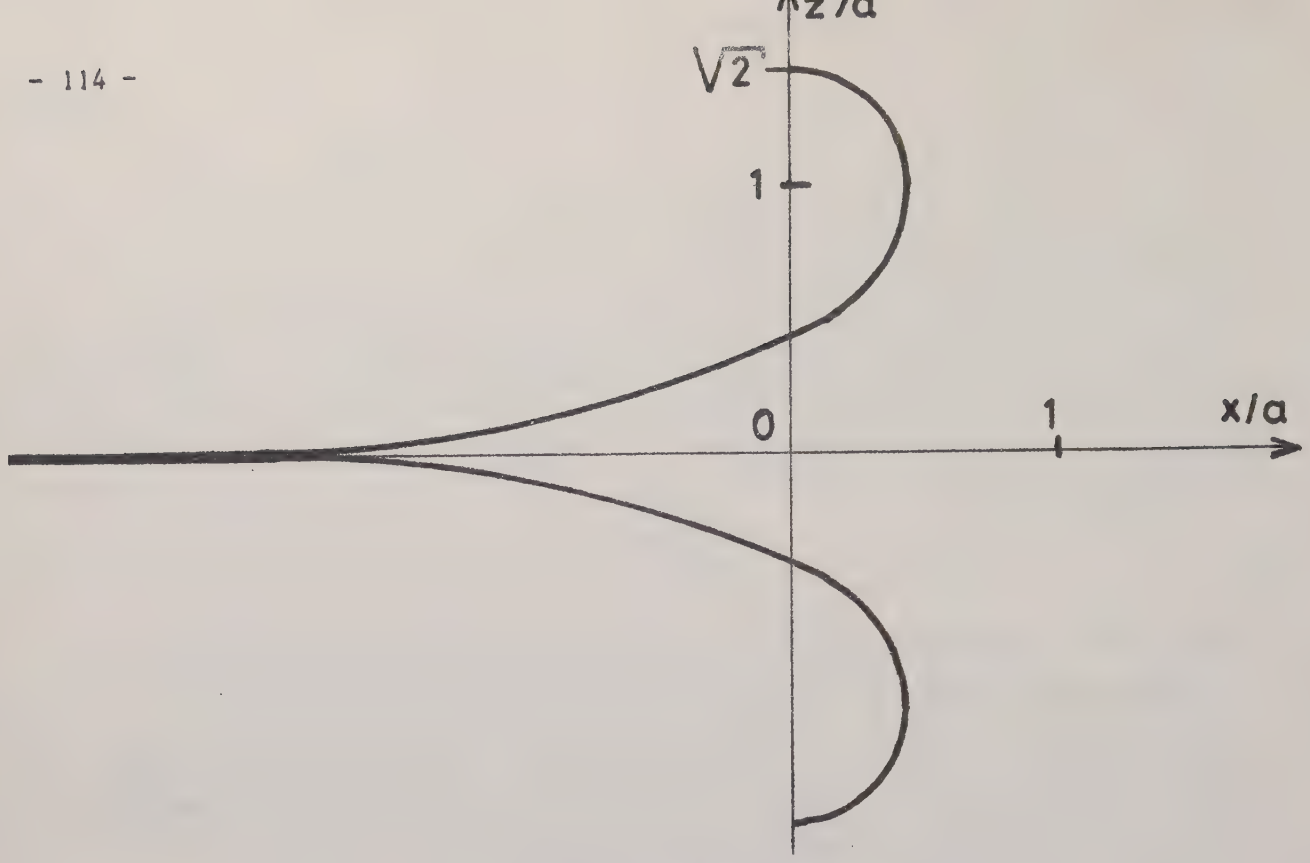


FIGURE 1.12

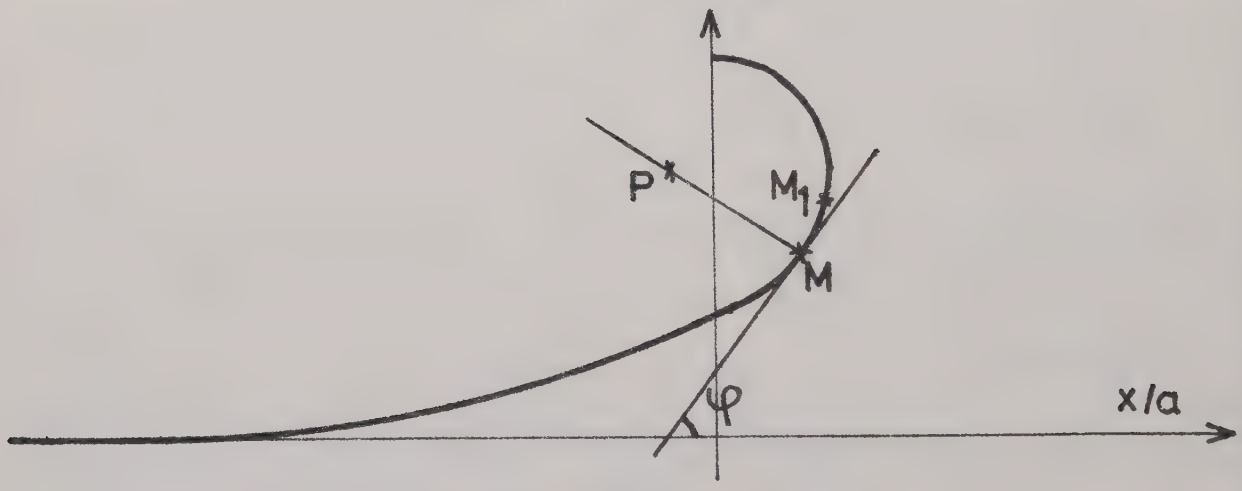
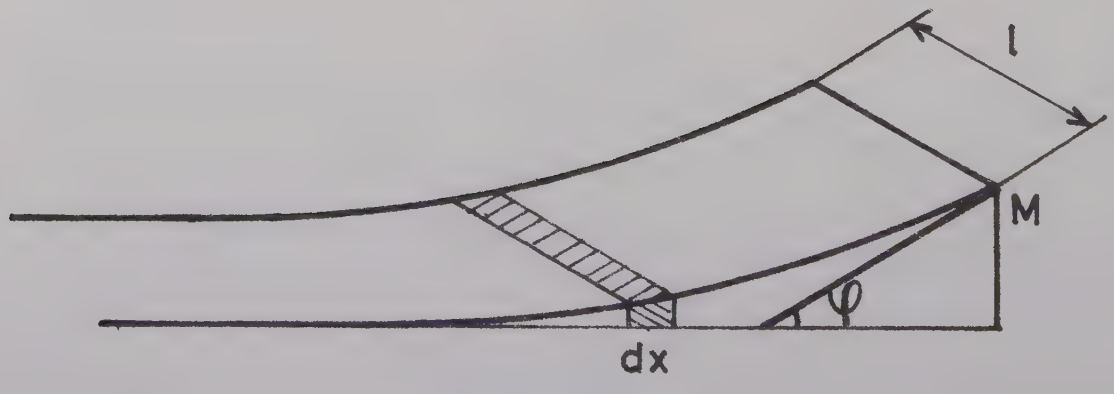


FIGURE 1.13



soit : $$\frac{\Delta\rho\ g\ z^2}{2} = \gamma\ (1 - \cos\phi) \qquad (1.\ 30$$

D'où $$\boxed{z = \pm \sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho\ g}}\ \sqrt{1 - \cos\phi} = \pm\ a\ \sqrt{1 - \cos\phi}} \qquad (1.\ 31$$

L'utilisation de : $$dx = \frac{ds}{\cos\phi} \qquad (1.\ 32$$

permettrait d'exprimer $x = f(\phi)$ par :

$$x = a\left[(1 + \cos\phi)^{1/2} - \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{(1 - \cos\phi)^{1/2}}{\sqrt{2} - (1 + \cos\phi)^{1/2}}\right)\right]$$

Volume du ménisque

Calculons le volume d'une tranche de ménisque de largeur 1, et limitée par un plan vertical passant par le point M, repéré par l'angle ϕ (figure 1. 14). Le volume d'une tranche d'épaisseur dx est :

$$dV = z\ 1 dx \qquad (1.\ 33$$

or :

$$z = \pm\ a\ \sqrt{1 - \cos\phi} \qquad (1.\ 31$$

et :

$$dx = \frac{ds}{\cos\phi} \qquad (1.\ 32$$

d'après des considérations géométriques sur la figure 1. 14.

De plus : $$\Delta\rho\ g\ z = \gamma\ \frac{1}{R} \qquad (1.\ 17$$

$$R\ d\phi = ds \qquad (1.\ 27$$

Compte tenu de ces relations, l'expression du volume élémentaire prend la forme :

$$dV = \frac{\gamma\ 1}{\Delta\rho\ g}\cos\phi\ d\phi \qquad (1.\ 33$$

et une intégration entre les limites :

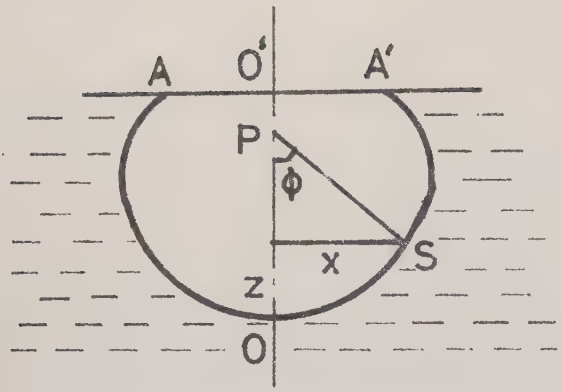
$\phi = 0$ et $\phi = \phi$, conduit à :

$$\boxed{V = \frac{\gamma 1}{\Delta\rho\ g}\sin\phi} \qquad (1.\ 34$$

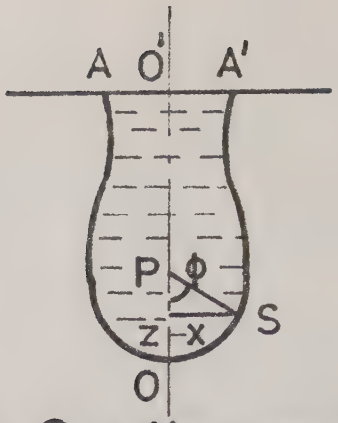
1. 10. MENISQUES A AXE DE SYMETRIE VERTICAL DANS LE CHAMP DE PESANTEUR

Les ménisques présentés par une goutte déposée sur une surface plane, ou par la colonne liquide contenue dans un tube capillaire, constituent des exemples courants de ménisques à axe de symétrie vertical. De tels ménisques possèdent, en tout point de leur surface deux rayons de courbure finis, et ils peuvent être décrits par une rotation du profil autour de l'axe vertical. La figure 1. 15 représente plusieurs cas réels de tels ménisques. La partie hachurée correspond à un liquide de densité ρ_1, celle non hachurée à un gaz ou à un liquide de densité ρ_2, inférieure à ρ_1.

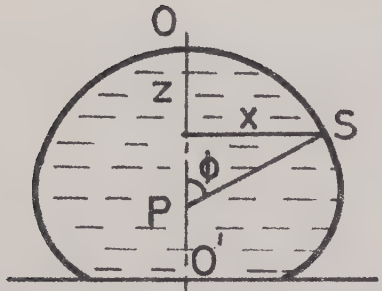
Ces ménisques se raccordent à une surface solide horizontale, mais, ici encore, la nature du solide n'impose que les conditions aux limites, et, en aucune



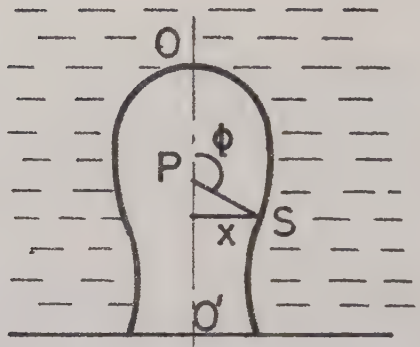
A Bulle captive



B Goutte pendante



C Goutte posee



D Bulle emergente

Coupes axiales de menisques a axes de symetrie vertical (Tire de reference [1.3])

FIGURE 1.15

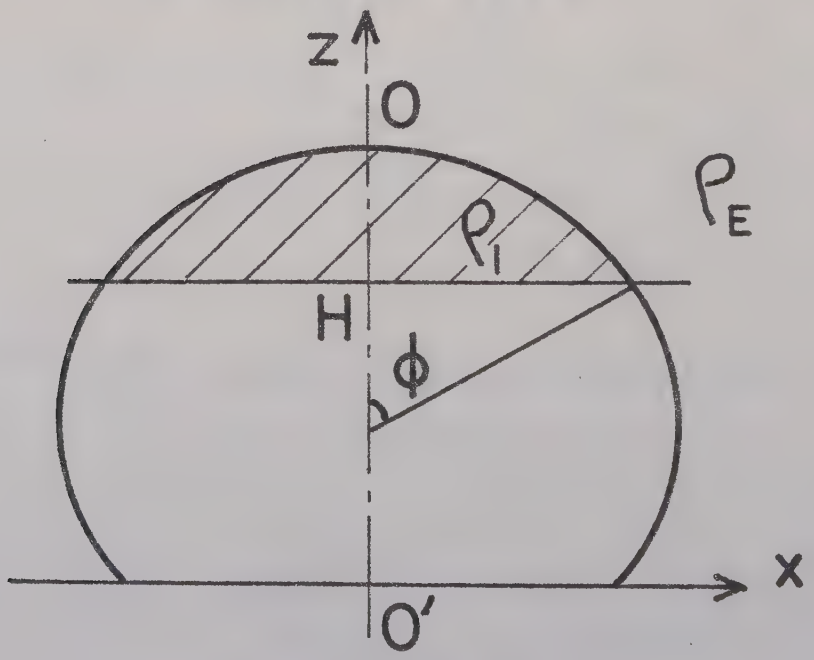


FIGURE 1.16

manière l'allure géométrique du profil de l'interface.
Il est impossible d'associer à chacun de ces profils une équation exprimée en coordonnées cartésiennes. Cependant, en 1892, BASHFORTH et ADAMS {1. 23} donnèrent une solution satisfaisante et précise du problème.
L'annexe B, qui reproduit leur travail, démontre qu'un point quelconque, S, d'un ménisque à axe de symétrie vertical , vérifie la relation :

$$2 + \beta \frac{z}{b} = \frac{1}{\frac{R}{b}} + \frac{\sin \phi}{\frac{x}{b}} \qquad (1.\ 35)$$

dans laquelle x, z et ϕ représentent les grandeurs portées sur la figure 1. 15 à savoir :

x : distance de l'axe de symétrie au point S.

z : distance du plan horizontal contenant S, au plan horizontal tangent au ménisque.

ϕ : angle compris entre la normale au ménisque et l'axe de symétrie.

Les autres grandeurs intervenant dans l'équation (1. 35) sont :

R : rayon de courbure au profil au point S, dans un plan contenant l'axe de symétrie.

b : paramètre caractérisant la taille du ménisque

β : paramètre caractérisant la forme du ménisque.

β, défini dans l'annexe B, est une quantité positive dans le cas de la bulle captive ou de la goutte posée et une quantité négative, dans le cas de la goutte pendante ou de la bulle émergente.
BASHFORTH et ADAMS ont calculé avec précision, par intégration numérique de (1,35), les profils dans le domaine correspondant aux valeurs les plus courantes de β.
Dans ce travail monumental, on trouve les valeurs numériques de x/b et z/b correspondant à un grand nombre de valeurs de β, associées à des variations de ϕ de 5 en 5° entre 0 et 180°.
Ces résultats peuvent être utilisés, soit pour reproduire la forme d'un profil pour des valeurs connues de β et b soit, plus souvent, pour estimer les valeurs de β et b à partir des valeurs mesurées de x/b et z/b relatives à un ménisque donné.
La connaissance de la densité des milieux en présence et celle du champ de pesanteur, permet alors de calculer aisément, soit la tension de surface d'un liquide en présence d'un gaz, ou de sa vapeur, soit la tension interfaciale de deux liquides. Les travaux de BASHFORTH et ADAMS ont été complétés par ceux de BLAISDELL {1. 24}, TAWDE et PARVATIKAR {1. 25}, ainsi que ceux de FORDHAM{ 1. 26} et MILLS {1. 27}, relatifs aux valeurs négatives de β.
Ces différentes tables ont été rassemblées par PADDAY {1. 3}.

1. 11 VOLUME D'UN MENISQUE A AXE DE SYMETRIE VERTICAL

On sait calculer le volume correspondant à la zone hachurée de la figure 1. 16, c'est à dire le volume limité par un plan horizontal repéré par la distance OH = z.
La deuxième partie de l'annexe B, fait l'objet de ce calcul et permet d'obtenir :

$$V = \frac{\pi x^2 b^2}{\beta} \left(\frac{1}{R} - \frac{\sin \phi}{x} \right) \qquad (1.\ 36)$$

La combinaison des équations (1. 35) et (1. 36) fournit une variante de l'équation de BASHFORTH et ADAMS, soit :

$$2 + \beta \frac{z}{b} = \frac{\beta V}{\pi x^2 b} + \frac{2 \sin \phi}{\frac{x}{b}} \qquad (1.\ 37)$$

Cette variante est citée par PRINCEN {1. 28}

1. 12. METHODES DE MESURE DE LA TENSION SUPERFICIELLE OU DE LA TENSION INTERFACIALE D'UNE INTERFACE FLUIDE

Les méthodes de mesure de la tension superficielle ou interfaciale sont extrêmement nombreuses et, dans la plupart des cas, conduisent à des résultats très satisfaisants (précision de l'ordre de 0,05 dynes/cm).
Un certain nombre d'entre elles consistent à déduire la tension superficielle des valeurs des dimensions mesurées sur un ménisque à axe de symétrie vertical, (goutte posée, goutte pendante, bulle prisonnière) en utilisant des relations du type de celles établies au paragraphe 1. 10.
D'autres méthodes (Ascension capillaire, plaque de Wilhelmy, anneau de Du Nouÿ) font intervenir une surface solide sur laquelle on doit s'assurer que le liquide présente un comportement mouillant. Dans le cas contraire, l'angle de contact du liquide au solide doit être mesuré ou estimé, puisque sa valeur intervient alors dans le calcul de la tension superficielle.
Toutes ces méthodes et d'autres encore, sont fréquemment citées dans la littérature PADDAY {1. 33} a rassemblé et discuté celles le plus couramment utilisées.

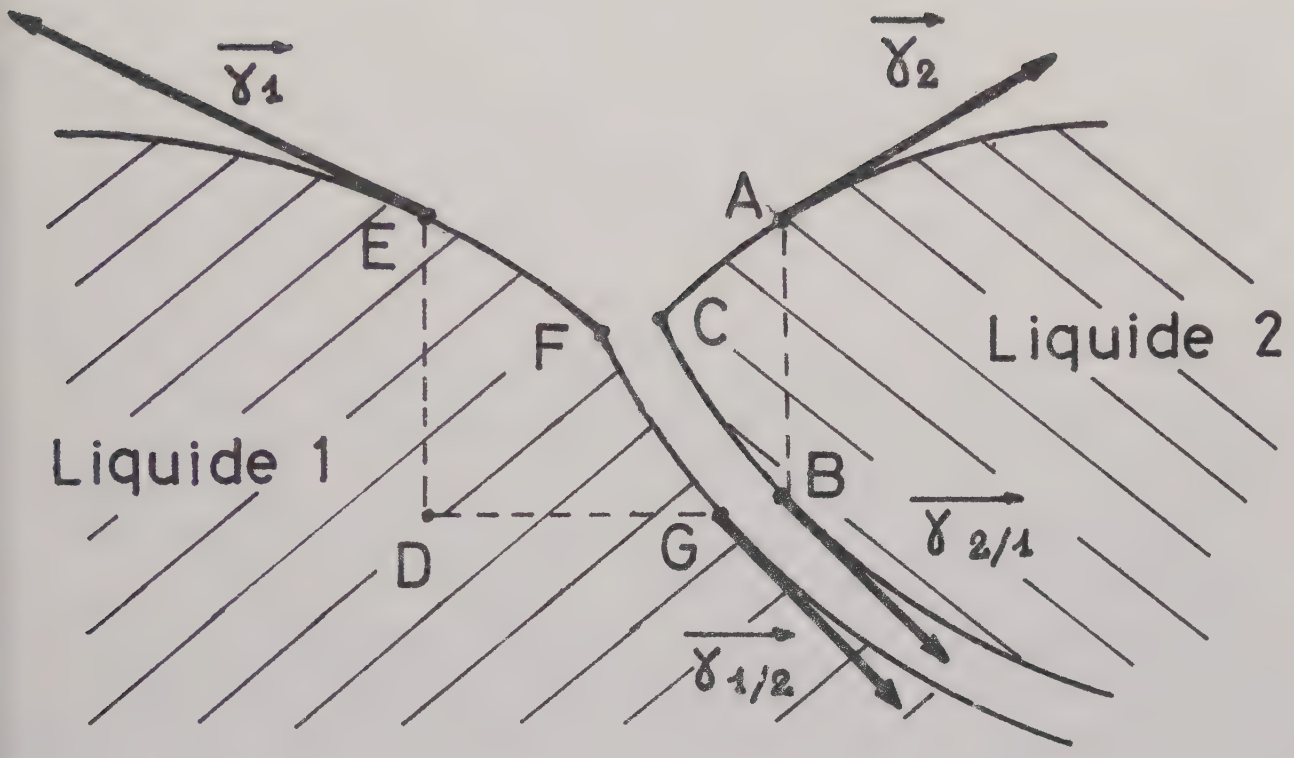
1. 13. TENSION INTERFACIALE ENTRE DEUX LIQUIDES

L'équilibre d'une arête a été étudié au paragraphe 1. 7. Considérons à nouveau cet équilibre, en empruntant le modèle de LE BLAN {1. 38}.
Cet auteur considère la goutte d'un liquide 2 sur un liquide 1. La figure 1. 17 (coupe perpendiculaire à l'arête) présente une légère séparation entre les deux liquides à l'interface, de façon à pouvoir considérer chaque surface séparément. Soient deux petits volumes de section ABC et DEFG. Ils ont, perpendiculairement au plan de la figure une arête de longueur unité.
Soit, par exemple, le volume ABC. Il est tiré en A par la tension superficielle $\vec{\gamma}_2$ du liquide 2, et en B par la tension superficielle $\vec{\gamma}_{2/1}$ du liquide 2. $\vec{\gamma}_{2/1}$ est la tension $\vec{\gamma}_2$ modifiée par la proximité du liquide 1. D'autre part, les faces ABC sont soumises à des actions de pression, mais nous pouvons les négliger, car elles tendent vers zéro quand AB est fait de plus en plus petit. Il est clair que l'élément de volume ne peut être en équilibre sous l'action des seules forces $\vec{\gamma}_2 + \vec{\gamma}_{2/1}$. Il faut donc admettre, puisqu'un tel système existe, que l'effet des actions à distance du liquide 1 sur le liquide 2, au voisinage de l'arête C, peut être représenté par une résultante :

$$-\left(\vec{\gamma}_2 + \vec{\gamma}_{2/1} \right)$$

passant par C.
Le même raisonnement est valable pour l'élément DEFG du liquide 1, et amène à conclure que le liquide exerce sur l'arête F l'action résultante :

$$-\left(\vec{\gamma}_1 + \vec{\gamma}_{1/2} \right)$$



Equilibre d une arete

Modele de LE BLAN

FIGURE 1.17

On a donc vectoriellement :

$$\vec{\gamma}_1 + \vec{\gamma}_2 + \vec{\gamma}_{1/2} + \vec{\gamma}_{2/1} = 0 \qquad (1.\ 38)$$

Soit γ_{12} la tension interfaciale.
La loi du triangle de NEUMANN (1. 10) s'écrit :

$$\vec{\gamma}_1 + \vec{\gamma}_2 + \vec{\gamma}_{12} = 0 \qquad (1.\ 39)$$

La comparaison de (1. 38) et (1. 39) conduit à :

$$\vec{\gamma}_{12} = \vec{\gamma}_{1/2} + \vec{\gamma}_{2/1} \qquad (1.\ 40)$$

Ces trois tensions étant coaxiales, on écrira :

$$\gamma_{12} = \gamma_{1/2} + \gamma_{2/1} \qquad (1.\ 41)$$

Le schéma de la figure 1. 17 a l'avantage de mettre en évidence la force d'intéraction entre les deux liquides au voisinage des arêtes CF. Cette force assure, en quelque sorte, la continuité du phénomène de tension superficielle des liquides 1 et 2 à travers la coupure FC. Le raisonnement que nous avons reproduit aboutit à la conclusion suivante :

LA TENSION INTERFACIALE ENTRE DEUX LIQUIDES 1 ET 2, EST LA SOMME DE LA TENSION SUPERFICIELLE DU LIQUIDE 1 MODIFIEE PAR LA PRESENCE DU LIQUIDE 2, ET DE LA TENSION SUPERFICIELLE DU LIQUIDE 2 MODIFIEE PAR LA PRESENCE DU LQUIDE 1.

Cette conclusion est le point de départ de différents travaux fondés sur des concepts atomiques, et dont le but est de relier la tension interfaciale γ_{12} à chacune des tensions de surface γ_1 et γ_2. Notre travail ayant un caractère résolument macroscopique, nous n'étudierons pas ces modèles de manière approfondi et nous nous contenterons d'en préciser les conclusions :

- La règle d'ANTONOFF {1. 29} indique que la tension interfaciale, γ_{12} entre deux solutions régulières mutuellement saturées, est égale à la différence des tensions superficielles des deux phases :

$$\gamma_{12} = \left| \gamma_1 - \gamma_2 \right| \qquad (1.\ 42)$$

En fait, comme l'ont montré DEFAY et PRIGOGINE {1. 30} cette règle n'est qu'approchée.

- GOOD et GIRIFALCO {1. 31} ont proposé la relation :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\,\phi\,\sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2} \qquad (1.\ 43)$$

dans laquelle ϕ est un nombre caractéristique du système étudié et dont l'expression fait intervenir le moment dipolaire, la polarisabilité, l'énergie d'ionisation et le rayon moléculaire des deux phases. Sa valeur, généralement comprise entre 0,8 et 1,1 tend vers l'unité lorsque les forces d'intéraction sont du même type de part et d'autre de l'interface.

- FOWKES {1. 32} distingue dans la tension superficielle d'un liquide la part due aux forces de dispersion de LONDON (qu'il note γ^d) et la part dûe aux autres forces intermoléculaires (qu'il note $\Sigma\ \gamma^h$), comme celles qui résultent par exemple des liaisons hydrogène. Il écrit alors pour un liquide quelconque :

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \Sigma\ \gamma_1^h \qquad (1.\ 44)$$

Dans le cas de la tension interfaciale entre deux liquides, FOWKES parvient à l'équation :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\ \sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} \qquad (1.\ 45)$$

Pour utiliser cette relation il est nécessaire d'évaluer les contributions γ_1^d et γ_2^d des forces de dispersion aux tensions superficielles γ_1 et γ_2. La méthode consiste à mesurer la tension interfaciale entre le liquide considéré et un liquide de référence dans lequel les forces intermoléculaires sont uniquement des forces de LONDON, puisqu'alors :

$$\gamma = \gamma^d$$

Les hydrocarbures saturés, qui remplissent cette fonction ont été utilisés par FOWKES pour mesurer le γ^d de divers liquides.
Les relations (1. 43) de GOOD et GIRIFALCO, et (1. 45) de FOWKES conduisent, en général, à des résultats en accord avec les valeurs expérimentales. Par exemple, la relation de FOWKES conduit pour l'interface eau-mercure à 20°C, et avec les valeurs numériques suivantes :

γ_{H_2O} = 72,8 dynes/cm

γ_{Hg} = 485 dynes/cm

$\gamma^d_{H_2O}$ = 21,8 dynes/cm

γ^d_{Hg} = 200 dynes/cm

à la valeur calculée de la tension interfaciale eau-mercure :

$\gamma_{H_2O/Hg}$ = 428 dynes/cm

Cette dernière doit être comparée à la valeur expérimentale de 426 dynes/cm obtenue par FOWKES.

1. 14. INFLUENCE DE LA COURBURE D'UN CORPS PUR SUR SA TENSION DE VAPEUR

Soit dans une enceinte, un liquide pur en équilibre avec sa seule vapeur. Le liquide se raccorde sur les parois verticales de l'enceinte suivant un ménisque dont le profil est représenté figure 1. 18. Appelons r la courbure moyenne en un point quelconque du profil, définie par :

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{2}{r} \qquad (1.\ 46)$$

si R_1 et R_2 sont deux rayons de courbure orthogonaux.
Soient deux points A et B du profil situés à des distances respectives h et h + dh de la surface horizontale du liquide.

Si nous appelons "prime" et "seconde" les phases liquide et vapeur, l'équation de LAPLACE s'écrit en A et B :

$$p'_A - p''_A = \frac{2\gamma}{r_A}$$

$$p'_B - p''_B = \frac{2\gamma}{r_B}$$

Il vient :

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{2\gamma}{r_A} - \frac{2\gamma}{r_B} = p'_A - p''_A - (p'_B - p''_B)$$

$$= p'_A - p'_B - (p''_A - p''_B)$$

et $$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \rho' g\, dh - dp'' \qquad (1.47)$$

si on appelle ρ' la densité du liquide.
Soient M la masse molaire du liquide et V'_m son volume molaire, il vient :

$$\rho' = \frac{M}{V'_m} \qquad ((1.48$$

Soient ρ'' la densité de la vapeur et V''_M son volume molaire, il vient :

$$\rho'' = \frac{M}{V''_m} \qquad (1.49)$$

et en considérant la vapeur comme un gaz parfait :

$$p'' V''_m = RT \qquad (1.50)$$

Combinons (1. 49) et (1. 50), nous obtenons

$$\rho'' = \frac{M}{RT}\, p'' \qquad (1.51)$$

Or $p''_B - p''_A = \rho'' g\, dh = dp''$

D'où $$g\, dh = \frac{dp''}{\rho''} = \frac{dp''}{p''}\,\frac{RT}{M} \qquad (1.52)$$

Si on reporte dans (1. 47), l'expression de g dh (1. 52), et de ρ' (1. 48), nous obtenons :

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{M}{V'_m}\,\frac{RT}{M}\,\frac{dp''}{p''} - dp''$$

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{RT}{V'_m}\,\frac{dp''}{p''} - dp'' \qquad (1.53)$$

Soit p''_o la pression de vapeur lorsque la surface est plane (r infini). Si r est supérieur aux dimensions atomiques, γ est constant et (1. 53) s'écrit :

$$2\gamma\, d\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{RT}{V'_m}\,\frac{dp''}{p''} - dp''$$

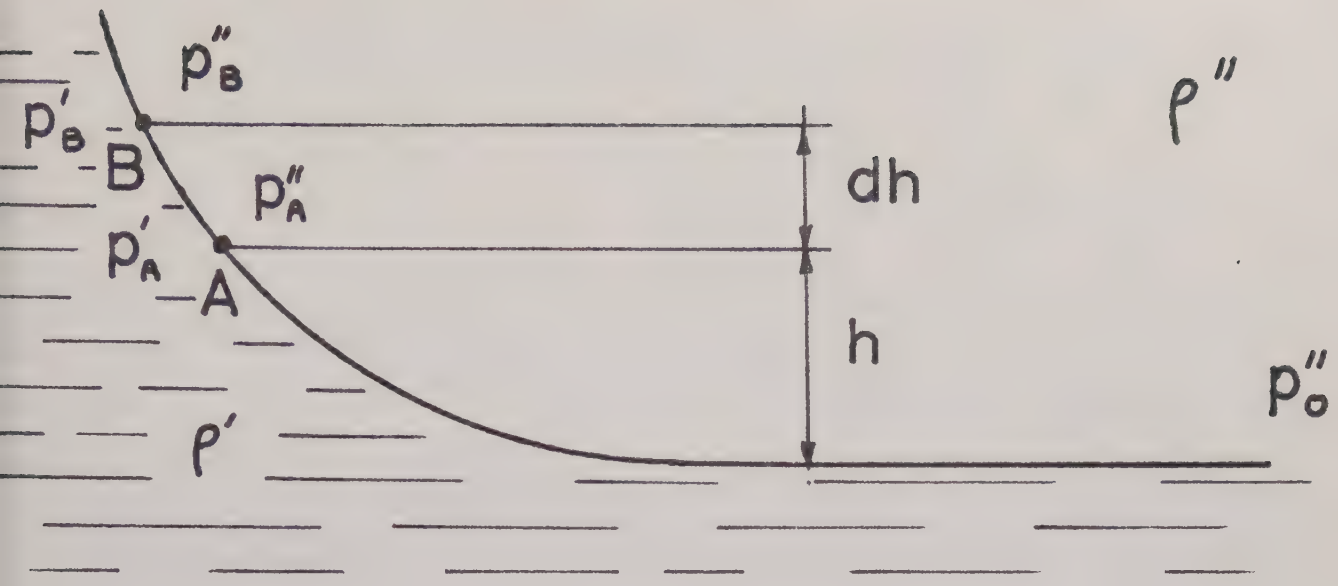


FIGURE 1.18

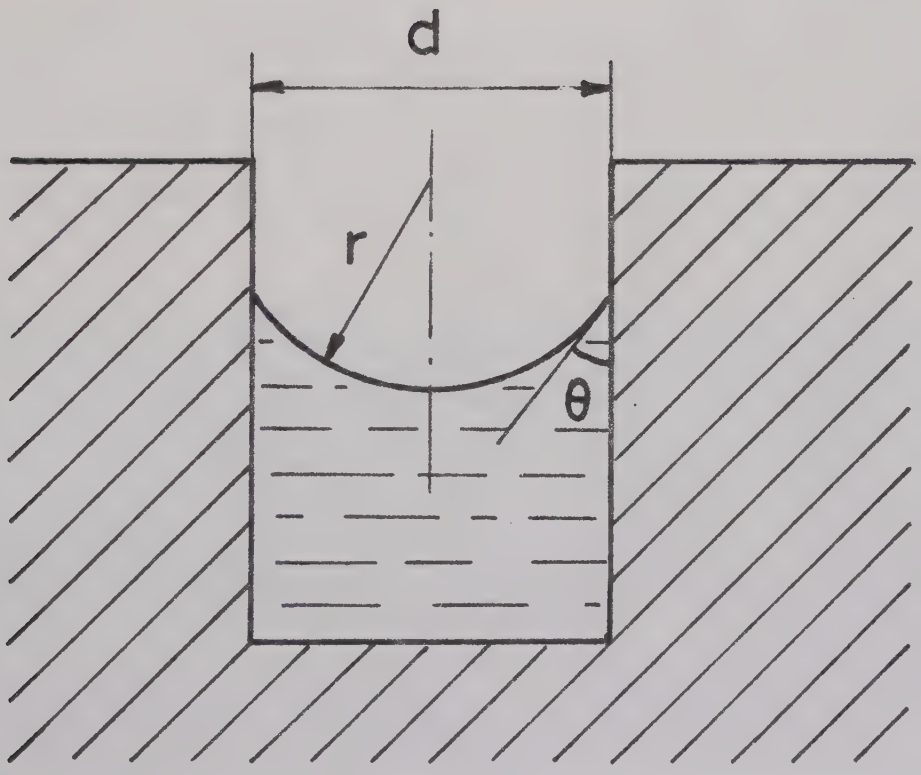


FIGURE 1.19

et s'intégre entre un point de la surface horizontale et un point quelconque du profil :

$$2\gamma \left[\frac{1}{r} \right]_{1/r = o}^{1/r} = \frac{RT}{V'_m} \left[\text{Log } p'' \right]_{p''_o}^{p''} - \left[p'' \right]_{p''_o}^{p''}$$

Soit $$\frac{RT}{V'_m} \text{ Log } \frac{p''}{p''_o} = (p'' - p''_o) + \frac{2\gamma}{r} \qquad (1.\ 54)$$

en général $\frac{2\gamma}{r} >> p'' - p''_o$ et il vient alors :

$$\text{Log } \frac{p''}{p''_o} = \frac{2\gamma}{r} \frac{V'_m}{RT} \qquad (1.\ 55)$$

L'équation (1. 55) dite "équation de KELVIN" est généralement obtenue en considérant l'équilibre thermodynamique du système {1. 34} . Elle exprime la valeur de la pression de vapeur saturante p" en un point ou la courbure moyenne de l'interface est r, par rapport à la pression de vapeur saturante p''_o d'une surface plane du même liquide.
Rappelons que r est positif si le liquide est du côté concave de la surface et est négatif dans le cas contraire.
La relation (1. 55) exprime que la pression de vapeur d'une goutte de liquide est plus grande que celle du même liquide présentant une surface plane et est d'autant plus grande que la goutte est petite. De la même manière la pression de vapeur d'une bulle entourée de liquide de même nature que la bulle, est inférieure à la pression de vapeur saturante du liquide et est d'autant plus faible que la bulle est petite.
La relation (1. 55) permet d'expliquer les phénomènes de condensation capillaire dans les pores d'un solide pour une pression inférieure à celle de la vapeur saturante p''_o, à la température de l'expérience. La figure 1. 19 illustre un exemple dans lequel r est négatif. (lorsque le liquide présente avec les parois du pore un angle de contact θ inférieur à 90°). Il en résulte que $p'' < p''_o$. On pourrait relier r au diamètre du pore, d, et à l'angle de contact θ, du liquide au solide par :

$$r = \frac{d}{2 \cos \theta}$$

L'hystérésis présentée par les isothermes d'adsorption dans le cas des solides poreux, peut alors très bien s'interpréter même si les pores sont supposés cylindriques. Nous verrons par la suite que l'angle de contact d'un liquide sur un solide peut présenter des valeurs très différentes lors de l'avancement ou du retrait du liquide par rapport au solide.

Remarque

L'équation (1. 55) a été établie en considérant une enceinte ne contenant que le liquide et sa vapeur. On établirait à nouveau cette équation en considérant une enceinte fermée contenant le liquide et de l'air; p" et p''_o seraient alors des pressions partielles.

PARTIE APPORT DE LA THERMODYNAMIQUE DANS LES PROBLEMES D'INTERFACES FLUIDES

2. 1. RELATIONS D'EQUILIBRE MECANIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES INTERFACES FLUIDES

1°) L'étude thermodynamique des interfaces fluides permet de retrouver les expressions des différentes équations qui régissent l'équilibre mécanique des interfaces fluides. Ces équations établies par J.W. GIBBS {2. 1} consistent en :

- l'équation de LAPLACE (1. 16)
- la loi du triangle de NEUMANN (1. 10)
- le théorème fondamental de l'hydrostatique : la différence de pression Δp, entre deux points distants d'une côte z dans une même phase de densité ρ vérifié $\Delta p = \rho g z$.

2°) L'étude thermodynamique des interfaces fluides conduit à des équations supplémentaires régissant l'équilibre physico-chimique de telles interfaces. Ces équations traduisent l'égalité du potentiel chimique relatif à un constituant quelconque du système dans chacune des phases (volumiques ou superficielles). Elles permettent d'établir l'équation d'adsorption de GIBBS, qui exprime la variation de la tension superficielle dûe à l'excés (algébrique) d'un ou de plusieurs constituants dans la couche superficielle. L'équation d'adsorption de GIBBS démontrée au paragraphe A 19 de l'annexe A s'écrit , dans le cas de systèmes en équilibre :

$$d\gamma = - s_1^s \, dT - \sum_{i=2}^{c} \Gamma_{i1} \, d\mu_i \qquad (2.\ 1)$$

(2. 1) est donc la loi de variation de la tension superficielle en fonction de l'entropie relative vis à vis du constituant 1, de l'adsorption relative de chacun des constituants du système vis à vis du constituant 1 et de la variation du potentiel chimique de ces constituants.
D'un point de vue pratique cette relation est la plus souvent utilisée dans le cas d'un système isotherme ne contenant que deux constituants.
Si le composé 2 est un soluté dissout dans un solvant (1), l'expression de son potentiel chimique conduit à l'équation :

$$\Gamma_{21} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d(\ln a)} \qquad (2.\ 2)$$

dans laquelle a représente l'activité du soluté. Si le composé 2 est un gaz situé au-dessus d'un liquide pur (1) l'expression de son potentiel chimique conduit à l'équation :

$$\Gamma_{21} = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d(\ln f)} \qquad (2.\ 3)$$

dans laquelle f est la fugacité du gaz.

2. 2. PHENOMENES THERMIQUES MIS EN JEU DANS LES INTERFACES FLUIDES

Considérons un système comportant une interface. Augmentons l'aire de cet interface d'une unité de surface. Le travail nécessaire à la formation d'une nouvelle unité de surface de tension superficielle γ constitue le travail spécifique de surface, lequel est égal à γ (cf. paragraphe 1. 1). Le premier principe de la thermodynamique (cf. paragraphe A. 6, A. 7 et A. 9 de l'annexe A) nous apprend que pour maintenir le système à température constante, il faut lui fourni simultanément une quantité de chaleur égale à :

$$-\frac{T.d\gamma}{dT}$$

Dans le cas des liquides purs, cette quantité est positive car la tension superficielle γ est une fonction décroissante de la température.
L'énergie totale à fournir au système pour former de manière isotherme et réversible, une nouvelle unité de surface, est donc égale à :

$$-\frac{T.d\gamma}{dT} \qquad -2.\ 4)$$

Considérons un exemple :

Soit de l'eau à 20°C :

$\gamma = 72{,}8$ dynes/cm

$-\frac{T.d\gamma}{dT} \simeq 48$ dynes/cm ou 48 erg/cm^2

La quantité de chaleur à fournir lors d'un accroissement de surface de 1 cm^2 est donc égale à :

$$\frac{48}{4{,}18}\ 10^{-7} \simeq 1{,}15\ \ 10^{-6} \text{ calorie}$$

Soit un système constitué par 100 grammes d'eau. Si on ne lui fournit que le travail mécanique nécessaire à étendre sa surface (soit 72,8 erg/cm^2), la diminution de température du système correspond à $1{,}15\ 10^{-8}$ degré pour chaque cm^2 de surface formée dans des conditions réversibles. Cette variation de température est suffisamment faible pour ne pas modifier de manière appréciable, les quantités (telles que γ) qui dépendent de la température.

L'exemple ci-dessus nous apprend que le travail mis en jeu est pratiquement indépendant des transferts thermiques éventuels.
D'un point de vue expérimental il est possible de mesurer le travail d'extension de surface. Par contre une quantité de chaleur de l'ordre de 10^{-6} calorie est beaucoup moins accessible à la mesure.

PAR LA SUITE ET POUR EVITER TOUTE CONFUSION NOUS N'EMPLOIERONS JAMAIS LE MOT "ENERGIE". NOUS NE PARLERONS QUE DU "TRAVAIL" FOURNI OU RECU PAR LE SYSTEME LORS DE VARIATIONS DES AIRES DES INTERFACES, AU COURS DE TRANSFORMATIONS REVERSIBLES, ET NOUS NE NOUS PREOCCUPERONS PAS DES TRANSFERTS THERMIQUES EVENTUELS.

2. 3. AUTRES ASPECTS

Nous n'avons exposé dans les deux paragraphes précédents que les résultats nécessaires pour la suite de ce texte.
Toutefois, l'utilisation de la thermodynamique permet d'expliquer la plupart des phénomènes interfaciaux ; par exemple:

- instabilité de petites gouttes en présence de grosses.
- existence de vapeur sursaturée.
- différents états de films des composés insolubles à la surface de l'eau.
- formation de lentilles de ces composés à la surface de l'eau.

De nombreux problèmes de ce type sont traités de manière approfondie par DEFAY et PRIGOGINE {2. 2}

PARTIE INTERFACES FAISANT INTERVENIR UN SOLIDE

3. 1. LA NOTION DE SOLIDE - CONTRAINTES SUPERFICIELLES ET VOLUMIQUES

Un solide est une portion de matière rigide dont la forme est déterminée. Cependant tout solide se déforme sous l'action de forces qui lui sont appliquées. Si l'expérimentateur est incapable de mesurer cette déformation, il dit que le solide est indéformable.

Soit une expérience fictive :

La figure 3. 1 représente une lame métallique de longueur 1, taillée dans un monocristal de façon à ce que les plans de surface soient des plans atomiques. Appliquons à chaque extrémité de la lame une force F. La lame s'allonge d'une longueur dl. (figure 3. 2)

Les petites circonférences des figures 3. 3 et 3. 4 symbolisent les atomes du cristal constituant la lame, sur une fraction de sa longueur.

Ce modèle ne correspond évidemment à aucune réalité, car il suppose que le réseau cristallin est parfait, même dans les couches superficielles. Lors de l'allongement, chaque atome conserve sa place vis à vis de ses voisins. La distance a, entre les atomes du cristal s'accroît dans le sens de l'étirement, et prend une valeur égale à a + da. On peut établir $\frac{da}{a} = \frac{dl}{l}$.

C'est la résultante des contraintes, dont la lame est le siège, qui équilibre les forces extérieures appliquées. Si ces contraintes deviennent localement trop importantes, il y a glissement de certains plans cristallins les uns sur les autres, dans le sens qui diminue ces contraintes. Lorsque les forces appliquées sur la lame sont supprimées, le matériau prend alors une configuration d'équilibre différente de sa configuration initiale. On appelle "déformation plastique" la déformation résiduelle.

S'il n'y a eu aucun glissement de plans cristallins les uns sur les autres, la déformation est dite "purement élastique".

Considérons à nouveau l'expérience symbolisée par les figures 1 et 2 en utilisant des lames monocristallines de longueur et de largeur identiques, mais d'épaisseurs différentes. Appliquons aux extrémités de chaque lame la force F nécessaire pour obtenir le même allongement dl. $\frac{dl}{l}$ est maintenant choisi de façon à ce que toutes les déformations envisagées soient purement élastiques. La connaissance actuelle de l'état solide nous permet de dire que F doit être la somme de deux termes, l'un proportionnel au volume de la lame et l'autre proportionnel à sa surface. (1)

La force F est finalement équilibrée par des contraintes de deux types : les contraintes volumiques et les contraintes superficielles. En général, le terme dû aux contraintes superficielles est négligeable devant celui dû aux contraintes volumiques. Par contre, dans le cas de lames extrèmement fines l'influence des contraintes superficielles est mesurable.

---

(1) Il s'agit en réalité de la surface totale de la lame diminuée de celle (en général négligeable) de ses deux extrémités.

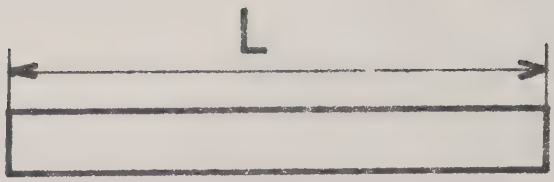


FIGURE 3.1

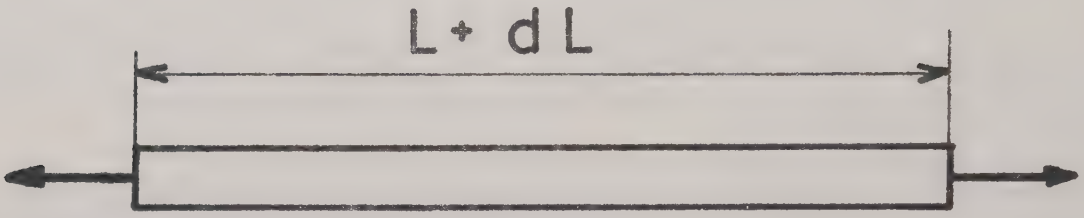


FIGURE 3.2

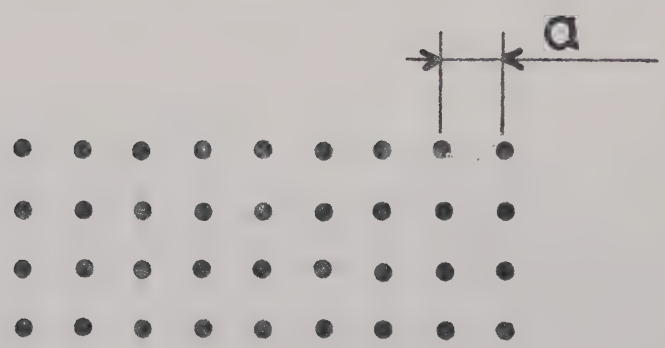


FIGURE 3.3

FIGURE 3.4

3. 2. TENSION DE SURFACE D'UN SOLIDE MISE EN EVIDENCE

Nous avons vu au paragraphe précédent qu'il est possible d'augmenter la surface d'un solide, mais ce phénomène n'est pas accompagné par l'apparition en surface de molécules profondes. Ainsi , certains auteurs { 3. 1 } ont tiré parti de ce fait pour refuser d'étendre la notion de tension superficielle aux solides.

D'autres acceptent volontiers cette notion. Nous avons étudié (paragraphe 1. 4) les origines de la tension superficielle dans le cas des liquides. Aucune raison ne s'oppose à la transposition au cas des solides, du raisonnement qui consiste à considérer que l'influence de l'anisotropie que représente la surface du solide sur les forces de cohésion entre les atomes constituant le solide, ne conduise à l'existence d'une tension superficielle. Cette tension doit s'exercer dans le plan de la surface du solide, dans toutes les directions et dans le sens qui conduirait à diminuer la surface interfaciale.

DEFAY et PRIGOGINE {3. 2 } acceptent également la notion de la tension superficielle pour les solides. Ils fondent leur argumentation sur le fait suivant: un corps fondu (un verre liquide par exemple) qui se refroidit progressivement manifeste, tant qu'il est liquide, une tension superficielle très nette. Rien n'indique que cette tension superficielle disparaisse au cours du durcissement. Tout porte donc à croire que le verre solide a une tension superficielle.

Egalement convaincante, est l'expérience citée par UDIN, SCHALER et WULFF { 3. 3 } ayant attribué à la tension superficielle le raccourcissement d'un fil de cuivre fin porté à une température légèrement inférieure au point de fusion, ils déterminent la valeur de cette tension à partir des contraintes superficielles (2) déduites de l'expérience. Le résultat obtenu, soit 1350 dynes/cm est en accord avec celui (1300 dynes/cm) résultant d'une mesure directe, réalisée avec du cuivre liquide à une température légèrement supérieure au point de fusion. Par le raisonnement, certains auteurs conçoivent plus facilement la notion de tension superficielle des solides que celle des liquides (1).

Nous accepterons donc l'extension de la notion de tension superficielle aux solides. Les symboles γ_{SO}, γ_{SV} et γ_{SL} se rapportant respectivement à un solide dans le vide, à un solide en présence d'une vapeur et à un système solide-liquide. L'extrême difficulté qu'on rencontre à déterminer expérimentalement de telles tensions ne constitue pas une raison suffisante pour refuser leur existence.

Enfin, nous verrons au paragraphe 4. 8 que le travail de mouillage ou de démouillage peut être expliqué comme le travail qu'effectuent les tensions superficielles du solide.

---

(1) Citons le raisonnement de LE BLAN {3. 22}
" Bien que la majorité des gens admettent sans problème la notion de tension superficielle d'un liquide, et répugnent quelque peu à l'idée d'une tension superficielle des solides, c'est cette dernière notion qui nous parait la moins discutable quand on recherche une interprétation mécanique du phénomène. S'il s'agit, en effet, comme c'est le cas en général, d'un solide cristallin, on voit que la structure cristalline impose en surface un certain arrangement des molécules. Celles-ci, non saturées en liaisons, vont s'attirer mutuellement créant une contrainte de tension, et elles ne pourront se rapprocher de façon à faire cesser cette tension.
Ce raisonnement ne s'applique pas, à première vue, à un liquide ...."

---

(2) La relation des contraintes superficielles à la tension superficielle est étudiée au paragraphe 3. 3.

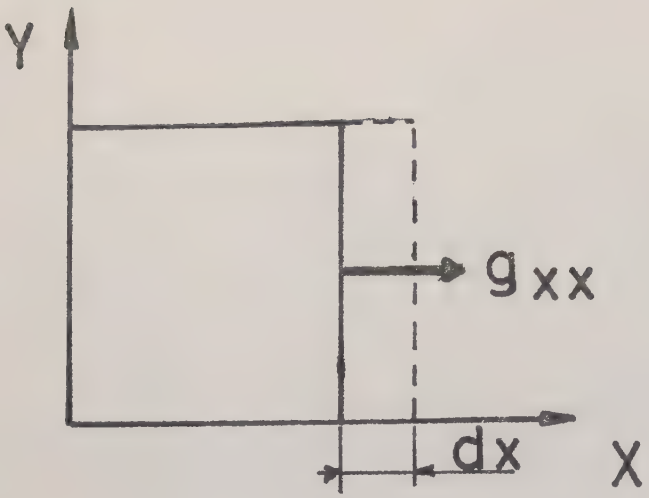


FIGURE 3.5

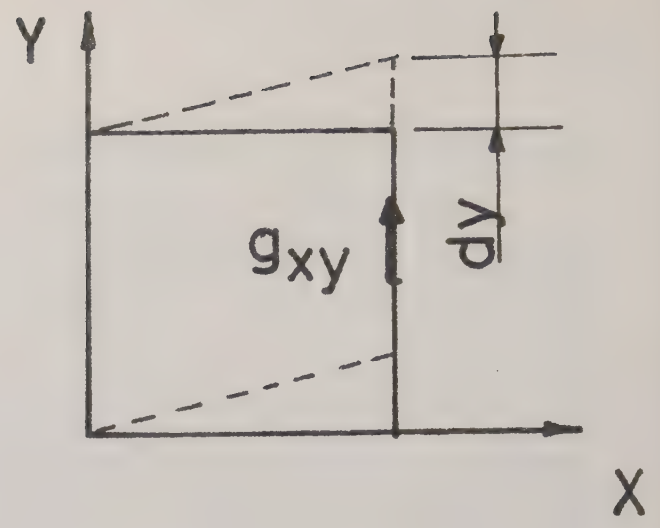


FIGURE 3.6

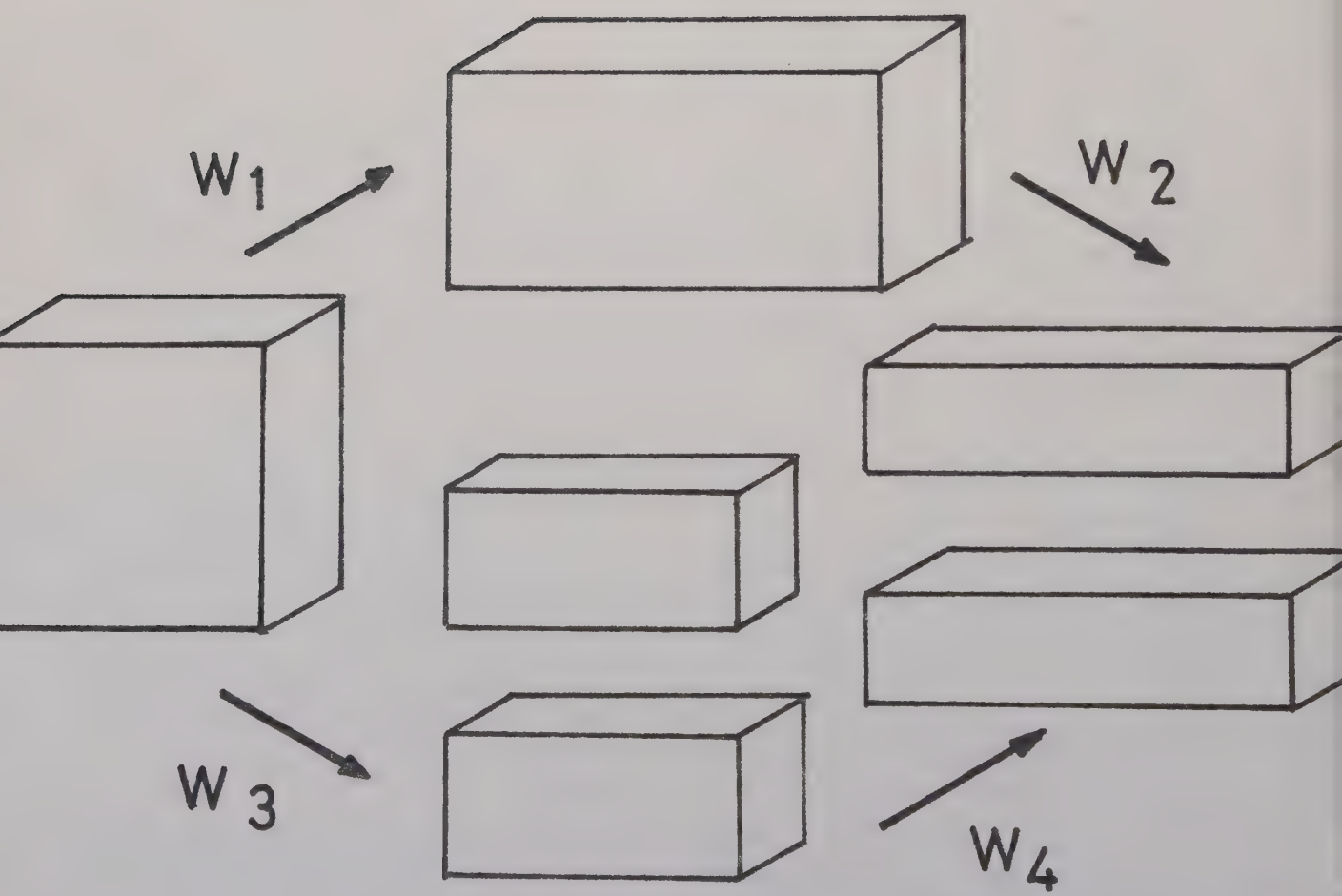


FIGURE 3.7

Comme dans le cas d'une interface fluide, nous pourrons considérer que γ constitue le travail à fournir au système pour créer une nouvelle unité de surface de discontinuité, sous certaines conditions bien déterminées : le solide doit demeurer, lors de la formation de la surface dans son état de contraintes initiales.
Les auteurs {3. 4},{3. 5} considèrent généralement que c'est le cas lorsqu'on réalise l'accroissement de la surface d'un solide par clivage. En conséquence, la théorie du clivage est à la base d'une des méthodes de détermination de la tension superficielle des solides.
Par contre, nous établirons dans le prochain paragraphe, que le travail dépensé pour étirer une surface solide ne correspond pas à γ par unité de surface, mais au travail nécessaire pour vaincre les contraintes superficielles (lesquelles sont différentes de la tension superficielle).

3. 3. RELATIONS ENTRE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LES CONTRAINTES SUPERFICIELLES

Cette question a été examinée par SHUTTLEWORTH {3. 6}, HERRING {3. 7} et MULLINS {3. 8}.
Si nous considérons γ comme le travail de formation d'une nouvelle unité de surface, à état intensif constant, γ est évidemment un scalaire. Quant à la contrainte superficielle, elle mesure la force qu'il est nécessaire de mettre en jeu, pour étirer une surface solide. Cette force dépendant de sa direction, elle ne peut être décrite que par un tenseur . Soit g ce tenseur :

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} \\ g_{yx} & g_{yy} \end{pmatrix} \qquad (3.\ 1)$$

Dans le tenseur (3. 1), g_{xx} représente la composante de la contrainte superficielle agissant parallèlement à l'axe Ox sur un élément de longueur unité, normal à l'axe des x (figure 3. 5). g_{xx} est donc une composante d'étirement. g_{xy} est la composante de la contrainte superficielle agissant parallèlement à l'axe Oy sur un élément de longueur unité, normal à l'axe des x (figure 3. 6). g_{xy} est donc une composante de cisaillement.

Soit un cube dont l'arête est égale à l'unité, et dont les côtés sont parallèles aux axes cartésiens de référence Ox, Oy, Oz. Etirons le de dx suivant Ox , alors que y est constant et z variable, et séparons le d'autre part en deux parties le long d'un plan xy. La première opération demande un travail W_1, et la seconde un travail W_2. On pourrait effectuer ces opérations dans l'ordre inverse, ce qui nécessiterait un travail W_3 pour la formation des surfaces nouvelles et un travail W_4 pour étirer les deux solides obtenus. Ces opérations sont représentées sur la figure 3. 7. Le travail fourni doit être le même dans les deux cas :

$$W_1 + W_2 = W_3 + W_4 \qquad (3.\ 2)$$

$W_4 - W_1$ représente le travail à fournir pour étirer deux unités de surfaces, soit sur chacune le travail de la composante g_{xx} le long d'un déplacement dx du point d'application de cette force. Il vient :

$$W_4 - W_1 = 2g_{xx}\, dx \qquad (3.\ 3)$$

W_3 représente le travail de formation de deux surface d'aire unité :

$$W_3 = 2\,\gamma \qquad (3.\ 4)$$

et W_2 le travail de formation de deux surfaces étirées, d'aire $(1 + dx)$:

$$W_2 = 2\,(\gamma + \Delta\gamma)\,(1 + dx) \qquad (3.\ 5)$$

$\Delta\gamma$ représente l'influence sur γ de l'étirement de la surface. Finalement l'allongement relatif $\Delta\varepsilon_{xx}$ est tel que :

$$\Delta\varepsilon_{xx} = \frac{dx}{1} = dx \qquad (3.\ 6)$$

Le rapprochement des équations (3. 2) à (3. 6) conduit, en négligeant le terme du second ordre $\Delta\gamma\,\Delta\varepsilon_{xx}$, à :

$$g_{xx} = \gamma + \frac{\Delta\gamma}{\Delta\varepsilon_{xx}}$$

soit pour un dx très petit :

$$\boxed{g_{xx} = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon_{xx}}} \qquad (3.\ 7)$$

En considérant le cisaillement du cube (figure 3. 6) on obtient sans difficulté, par un calcul identique :

$$\boxed{g_{xy} = \frac{d\gamma}{d\varepsilon_{xy}}} \qquad (3.\ 8)$$

On aurait aussi :

$$\boxed{g_{yx} = \frac{d\gamma}{d\varepsilon_{yx}}} \quad \text{et} \quad \boxed{g_{yy} = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon_{yy}}} \qquad (3.\ 9)\ (3.\ 10)$$

3. 4. TENSIONS SUPERFICIELLES DES FACES D'UN CRISTAL

Les relations (3. 7) à (3. 10) du paragraphe précédent font intervenir des termes du type $\frac{d\gamma}{d\varepsilon}$, qui représentent la variation de la tension superficiel γ, en fonction des variations des distances interatomiques, dans un réseau cristallin par exemple. Cette dépendance est naturelle si l'on se rappelle que l'on a considéré γ, d'un point de vue physique, comme une force siègeant dans la surface et provenant du déséquilibre des forces de cohésion entre les atomes internes et superficiels du solide. Si les positions relatives des atomes dans le cristal sont modifiées, les forces interatomiques doivent l'être aussi, et la tension de surface également.

Un raisonnement analogue explique que pour un même cristal, des faces cristalline différemment orientées puissent posséder des tensions superficielles nettement différentes. Par exemple, NICHOLAS {3. 9} a montré pour des métaux à réseaux c.f.c $\gamma_{110} > \gamma_{100} \simeq \gamma_{111}$. Par contre, la tension superficielle est indépendante de l'orientation de la surface dans le cas des composés amorphes.

3. 5 MOYENS DE FAIRE VARIER LES SURFACES DES INTERFACES FAISANT INTERVENIR DES SOLIDES

L'obtention des tensions superficielles des solides requiert que l'on fasse varier expérimentalement les aires interfaciales.

1°) Lorsque le solide est en contact avec une phase (liquide par exemple) sur une partie de sa surface et avec une autre (gazeuse par exemple), sur une autre partie, il sera extrêmement facile de faire varier simultanément et de la même quantité, les aires des interfaces solide-liquide et solide-vapeur. Cette possibilité permet d'obtenir expérimentalement la différence $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$, dans laquelle γ_{SV} représente la tension de surface du solide en présence de vapeur, et γ_{SL} la tension interfaciale solide-liquide. La quatrième partie de ce texte est entièrement consacrée à l'étude de ce type de problème.

2°) Lorsque le solide est en contact avec une seule phase, liquide ou gazeuse, la variation de sa surface nécessite la modification de sa forme. Cela implique la mise en jeu des contraintes volumiques et superficielles du solide. Les méthodes expérimentales de mesure de la tension superficielle des solides, se rattachent donc au domaine de la physique du solide et nous ne les exposerons pas en détail dans ce texte.

- la méthode de la fracture (ou clivage) est une des plus intéressantes car c'est réellement la tension superficielle γ, qui est mesurée. Il y a cependant de nombreuses difficultés théoriques et expérimentales.
- la méthode la plus précise est celle de la mesure du raccourcissement de fin feuilles de métal à des températures comprises entre 80 et 100 % de la température de fusion. Elle est couramment appelée dans la littérature angl saxonne : "Shrinkage méthod" ou "Zéro creep méthod". Il existe encore de difficultés théoriques pour déterminer exactement ce qui est mesuré. Les méthodes que nous venons de citer sont les plus importantes. LINFORD {3.23} les présente et les discute avec beaucoup de soin. Dans le même texte, d'autres méthodes sont citées avec plus ou moins de détails.

Les résultats auxquels chacune de ces méthodes conduit (cf. tableau 3. 1) n'ont, à l'heure actuelle qu'une valeur indicative (exactitude de l'ordre de 20 à 50%).

3. 6. VALEURS NUMERIQUES DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES SOLIDES DANS LE VIDE

Le tableau 3. 1 indique la tension superficielle de différents corps solides.
Dans ce tableau et pour chaque résultat, la température de la mesure, la méthode utilisée et la référence correspondante sont indiquées.
On notera la marge d'erreur importante (lorsque celle-ci est indiquée), et les écarts entre les différents résultats relatifs du chlorure de sodium.

Matériau	T (°C)	γ (dynes/cm)	Méthode de mesure	Référence
W	1 727	2 900	"Zéro creep"	{3. 10}
W	1 750	2 900 ± 300	Microscopie à émission de champ	{3. 11}
Ag	930	1 140 ± 90	"Zéro creep"	{3. 12}
Cr	1 550	2 200 ± 250	"Grain boundary grooving"	{3. 13}
Cu	1 000	1 710 ± 100	"Zéro creep"	{3. 14}
NaCl (100)	25	227	-	{3. 15}
NaCl (100)	25	270	Solubilité	{3. 16}
NaCl (100)	25	370	Clivage	{3. 17}
Kcl	25	110	Clivage	{3. 18}
Mica	25	310	Clivage	{3. 19}
Paraffine	20	70	Filament extrudé	{3. 20}
Glace	0	110	"Grain boundary grooving"	{3. 21}

TABLEAU 3. 1 :Tension superficielle de corps solides

3. 7. L'ADSORPTION A LA SURFACE DES SOLIDES

Lorsqu'une surface solide est mise en présence de la vapeur d'un composé différent de celui qui constitue le solide, il y a fixation à la surface de celui-ci de molécules du composé.
Les molécules de la vapeur sont dites "adsorbées" à la surface du solide. Les isothermes d'adsorption montrent que la quantité adsorbée est d'autant plus importante que la pression à laquelle se trouve la vapeur de ce composé est plus grande.
La fixation de molécules étrangères sur un solide modifie sa tension superficiell
La tension superficielle γ_{SV} d'un solide en équilibre avec une vapeur est différente de la tension superficielle γ_{SO} de la même surface solide placée dans le vide.
BANGHAM et RAZOUK {3. 24} ont étendu l'équation d'adsorption de GIBBS aux interfaces solide-gaz. En assimilant la pression et la fugacité du gaz (domaine des faibles pressions),ils parviennent finalement à la relation :

$$\gamma_{S^o} - \gamma_{SV} = R\,T \int_o^p \Gamma\,(p).d(\ln p) \qquad (3.\ 11)$$

dans laquelle :

R est la constante des gaz parfaits,
T la température (constante) du système,
p la pression du gaz,
Γ (p) la quantité adsorbée à la pression p, exprimée en moles par unité de surface.

Toutes les quantités situées dans le deuxième membre de l'équation (3. 11) étant positives, la quantité $\gamma_{SO} - \gamma_{SV}$ doit l'être aussi.

Cela signifie que la tension superficielle d'un solide en équilibre avec une vapeur, γ_{SV} ,est plus faible que la tension superficielle de ce même solide dans le vide γ_{SO} . De plus l'abaissement de la tension superficielle dû au phénomène d'adsorption peut être calculé lorsque l'isotherme d'adsorption du gaz sur la surface ($\Gamma = f(p)$) est connu.

La quantité $\gamma_{SO} - \gamma_{SV}$ est généralement appelée "pression d'étalement de film" (1) et elle est alors notée Πe :

$$\Pi e = \gamma_{SO} - \gamma_{SV} \qquad (3.\ 12)$$

---

(1) On peut rapprocher la formation d'un film sur la surface d'un solide,et le comportement des films de composés insolubles à la surface de l'eau : Soit une surface d'eau séparée en deux parties par une barrière mobile. La barrière est soumise (du côté où se trouve le film) à une force mesurable : c'est la pression de surface du film. De même, et bien que ce ne soit qu'une image, on peut considérer que le film adsorbé à la surface du solide, possède une pression de surface Πe.

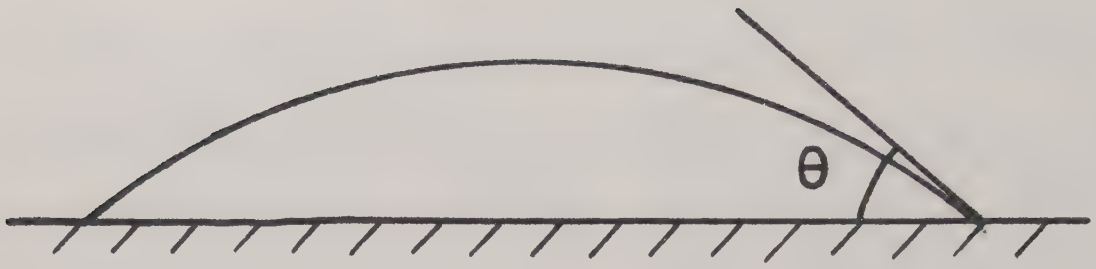


FIGURE 4.1

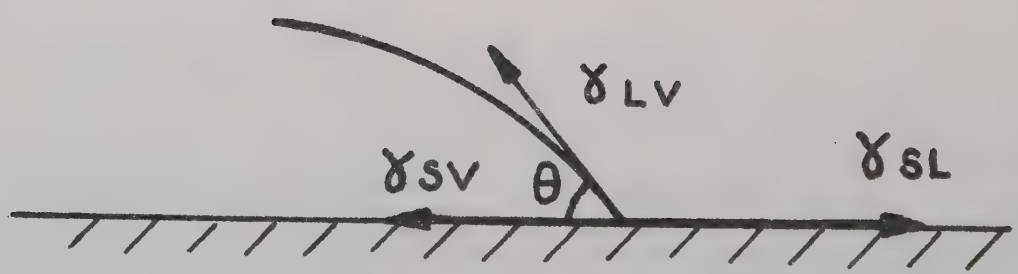


FIGURE 4.2

PARTIE LE MOUILLAGE

4. 1. INTRODUCTION

L'étude du mouillage consiste en l'étude du comportement des liquides, vis à vis des surfaces solides.
Une goutte d'un liquide, déposée sur la surface d'un solide, peut se comporter de deux manières différentes :

1) - la goutte s'étale complètement sur le solide, avec une vitesse qui dépend de sa viscosité. On dit alors que le liquide mouille parfaitement la surface.

2) - la goutte se déforme jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre. On dit alors que le liquide ne mouille pas le solide.

Dans ce second cas, le plan tangent à la goutte en un point de la ligne de séparation des trois phases (solide, liquide, gaz), fait avec le plan de la surface solide un angle θ non nul, appelé angle de contact. L'angle de contact θ d'une goutte déposée sur un plan, est représenté sur la figure 4. 1.
D'une manière générale, il est clair que le comportement du liquide au contact du solide est déterminé par les valeurs relatives de l'attraction des molécules du liquide entre elles, et de l'attraction des molécules du liquide par la surface du solide.
Dès 1805, Thomas Young {4. 1} énonçait :
"Si l'attraction des particules d'un fluide par un solide, est plus grande que l'attraction des particules du fluide entre elles, il y a mouillage complet. Dans le cas contraire, il y a un angle de contact fini, qui est d'autant plus grand que l'attraction des particules du fluide par le solide est petite, par rapport à l'attraction des particules du fluide entre elles".
Nous vérifierons par la suite le bien-fondé de ces observations, alors que nous parlerons d'adhésion liquide-solide et de cohésion du liquide. Précisons dès maintenant que c'est l'attraction de la surface solide, DANS SON ETAT REEL AU MOMENT DE L'EXPERIENCE qui entre en jeu, et que, très généralement, la surface solide est contaminée par des films de différentes espèces (graisses, oxydes, vapeurs adsorbées) qui peuvent modifier son pouvoir attractif.
Un exemple familier est celui du verre : une surface de verre n'est en général pas mouillée par l'eau, mais elle le devient parfaitement après un lavage prolongé à l'acide chromique concentré, à chaud, suivi d'un rinçage à l'eau distillée chaude. Avant cette opération, la plaque était souillée par des contaminations qui diminuaient son pouvoir attractif vis à vis de l'eau. (1).
La mesure de l'angle de contact, présenté par une goutte d'un liquide témoin en équilibre sur une surface solide, est donc un moyen d'investigation de la surface et des contaminations éventuelles qui la recouvrent.
La mesure de cet angle de contact est toutefois délicate, du fait qu'un équilibre véritable est rarement atteint expérimentalement. En conséquence, la goutte peut prendre différentes configurations stables et les angles de contact qui leur sont

(1) Dans cet exemple, on aborde le problème du nettoyage des surfaces solides. Remarquons dès maintenant, que l'on ne sait actuellement pas obtenir une surface propre, si on appelle "surface propre" la surface initiale du matériau, débarassée de toutes les espèces étrangères qui y étaient fixées.
Lorsque des molécules étrangères sont fortement fixées sur une surface, il est souvent nécessaire d'utiliser des abrasifs. On obtient alors une surface d'un type très particulier, qui peut être très différente de la surface d'origine du matériau.
En ce qui concerne l'exemple cité, l'action de l'acide chromique concentré à chaud sur le verre, doit conduire à des modifications physiques et chimiques de la surface.

associés ont des valeurs comprises entre deux extrêmes, appelées "angle de contact à l'avancement θ_A" et "angle de contact au retrait θ_R". La différence existant entre ces deux valeurs extrêmes constitue "l'hystérésis de l'angle de contact". Nous verrons dans la 6° partie que cette hystérésis est dûe à la non-homogénéité et à la rugosité des surfaces solides. Nous nous limiterons, dans cette 4 partie, à l'étude des problèmes de mouillage de surfaces solides idéales, c'est à dire de surfaces solides parfaitement planes, et dont la tension superficielle est la même en tous les points.

4. 2. MODELE DE YOUNG

Il y a 170 ans, Young {4. 1.} proposa une relation désormais classique, en vue de rendre compte du comportement d'une goutte de liquide sur une surface idéale, non mouillable. La démonstration initiale, fondée sur une analyse mécanique du problème, suppose que la ligne de séparation des trois phases (solide-liquide-vapeur), est en équilibre sous l'action de trois tensions γ_{LV}, γ_{SV} et γ_{SL} s'exerçant respectivement dans le plan de chacune des interfaces liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide.

La projection de ces tensions sur le plan de la surface du solide conduit à la relation classique:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \qquad (4.\ 1)$$

La projection sur un axe perpendiculaire à la surface, fait apparaître une composante non nulle, et égale à $\gamma_{LV} \sin \theta$. C'est à cause de l'existence de cette composante que la validité de l'équation de Young a fréquemment été mise en doute, et les avis à son sujet sont aujourd'hui encore très partagés. C'est ainsi que J.J. BIKERMAN {4. 2} la conteste pour des raisons théoriques et expérimentales qui l'amenèrent à déclarer au 2° Congrès International d'activité de Surface "peut-être n'est-ce pas trop espérer que d'assister au cours de ce congrès à la fin de cette relation". Pethica et Pethica {4. 3.} refusent cette relation dans un champ de gravitation. Zisman {4. 4.} écrit "ce serait faire un pas en arrière que d'obtenir l'équation de Young en traitant le problème comme un équilibre statique d'un groupe de vecteurs agissant en un point".
Un modèle vectoriel a été proposé par LESTER {4. 6.}. Pour cet auteur, l'existence d'une composante verticale des tensions entrainerait la formation d'une crête ou d'une ride le long de la ligne de séparation des 3 phases. (voir figure 4. 3). Cette déformation du solide, qui pourrait n'affecter que quelques couches moléculaires est, en fait, impossible à mettre en évidence expérimentalement. Cette théorie conduit à une relation entre γ_{SV}, γ_{SL} et γ_{LV} évidemment différente de la relation de Young (4. 1).

4. 3. JUSTIFICATION THERMODYNAMIQUE DE LA RELATION DE YOUNG

La démonstration thermodynamique de l'équation de Young a été faite par R.E. Jonhson {4. 5}. Son traitement, que nous ne reproduirons pas ici, est la transposition à l'équilibre d'une goutte sur un plan, du traitement de Gibbs {4. 7} relatif à l'équilibre interne de masses fluides hétérogènes dans le champ de pesanteur.
L'équilibre mécanique du système de la goutte sur un plan, dans le champ de pesanteur conduit à 3 équations :
- l'une exprime la loi de Laplace en tout point de l'interface liquide-vapeur.
- la seconde exprime la différence de pression hydrostatique entre deux points de côte différentes (dans une même phase).
- la troisième :

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \qquad (4.\ 2)$$

n'est autre que l'équation de Young, exprimée au moyen des grandeurs thermodynamiques γ_{SV}, γ_{SL} et γ_{LV}, et qui correspondent à des tensions.
Deux autres équations doivent intervenir lorsque le plan n'est pas horizontal.
CETTE DEMONSTRATION IMPOSE QUE, MEME SI LE MODELE VECTORIEL DE YOUNG N'ETAIT PAS FONDE, SA CONCLUSION ECRITE SOUS LA FORME DE L'EQUATION (4. 1) ETAIT PARFAITEMENT EXACTE.

4. 4. JUSTIFICATION VECTORIELLE DE L'EQUATION DE YOUNG

S'il était possible de trouver une force qui équilibre la composante verticale $\gamma_{LV} \sin \theta$, le modèle vectoriel de Young serait parfaitement correct, et ne susciterait plus de controverse. Pour arriver à ce résultat, nous suggérons de considérer non seulement l'équilibre de l'arête, mais celui de tout le système de la goutte sur la surface solide supposée "idéale" et horizontale. De ce fait la goutte consiste en un ménisque à axe de symétrie vertical et, si elle est soumise à l'action d'un champ de pesanteur, son profil est décrit par les équations de Bashforth et Adams (cf. § 1.10 et 1.11). Soit une goutte en équilibre sur une surface solide horizontale, avec un angle de contact θ. La surface de contact est un cercle de rayon x. Soient γ la tension de surface du liquide, ρ_L et ρ_V les densités du liquide et de la vapeur, et $\Delta\rho$ la quantité $\Delta\rho = \rho_L - \rho_V$
La figure 4. 4 représente une coupe diamétrale de la goutte. Soit R le rayon de courbure du profil au voisinage du solide. L'équation (1.36) nous donne le volume de la goutte.

$$V = \varepsilon \frac{\pi x^2 \gamma}{\Delta\rho \; g} \left[\frac{1}{R} - \frac{\sin \theta}{x} \right]$$

ε vaut +1 dans le cas d'une goutte posée. Le poids apparent de la goutte est :

$$p = \Delta\rho \; g \; V$$

soit

$$p = \pi \; x^2 \; \gamma \left[\frac{1}{R} - \frac{\sin \theta}{x} \right] \qquad (4.\ 3)$$

L'équation de LAPLACE (1. 16), combinée à (B . 10) permet d'exprimer la pression P à l'intérieur de la goutte, au voisinage de la surface solide. Soit, si Pa est la pression atmosphérique:

$$\Delta P = P - Pa = \gamma \left[\frac{1}{R} + \frac{\sin \theta}{x} \right] \qquad (4.\ 4)$$

Sur toute la surface commune au liquide et au solide, le solide s'oppose à la surpression due à la présence de la goutte en exerçant une force F égale à

$$F = \pi \; x^2 \; \Delta P = \pi \; x^2 \; (P - Pa) \qquad (4.\ 5)$$

soit

$$F = \pi \; x^2 \; \gamma \; (\frac{1}{R} + \frac{\sin \theta}{x}) \qquad (4.\ 6)$$

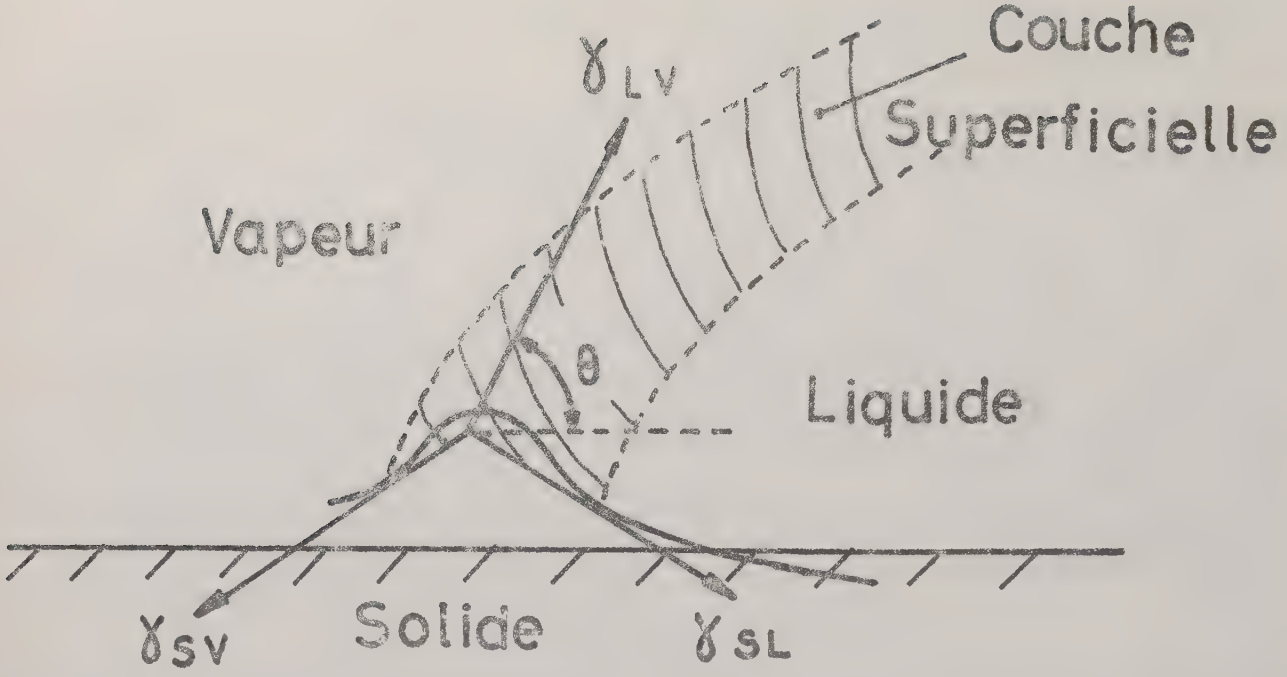
F est supérieure au poids de la goutte d'une quantité égale à F - p

$$F - p = \pi \; x^2 \; \gamma \; (\frac{2 \sin \theta}{x}) = 2 \; \pi \; x \; \gamma \; \sin \theta \qquad (4.\ 7)$$

La réaction totale exercée par le solide sur la goutte doit être égale au poids apparent de la goutte. Or, F représentant la réaction qu'exerce le solide sur l'ensemble de la surface commune à la goutte et au solide, celui-ci doit exercer une autre réaction qui ne peut être appliquée que sur la ligne de raccordement du liquide au solide.
Cette nouvelle réaction qui doit être, par raison de symétrie, également répartie le long de la ligne de raccordement du liquide au solide, est dirigée vers l'intérieur du solide, et possède une composante verticale égale à $2 \; \pi \; x \; \gamma \; \sin \theta$

soit

$$\frac{2 \; \pi \; x \; \gamma \; \sin \theta}{2 \; \pi \; x} = \gamma_{LV} \sin \theta \qquad (4.\ 8)$$



Modele de LESTER

FIGURE 4.3

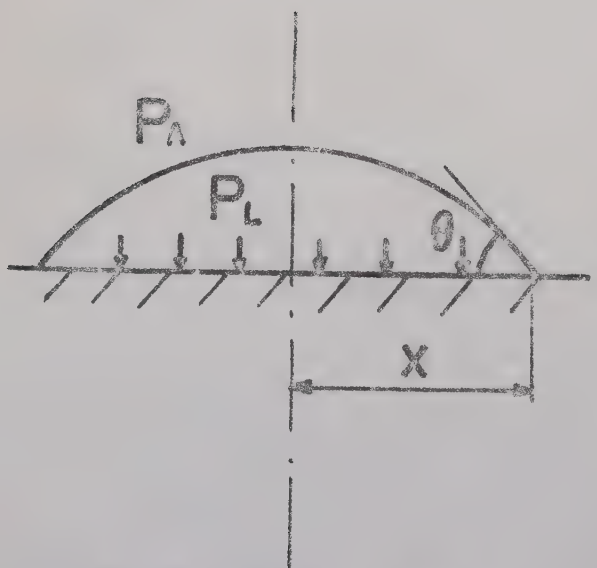


FIGURE 4.4

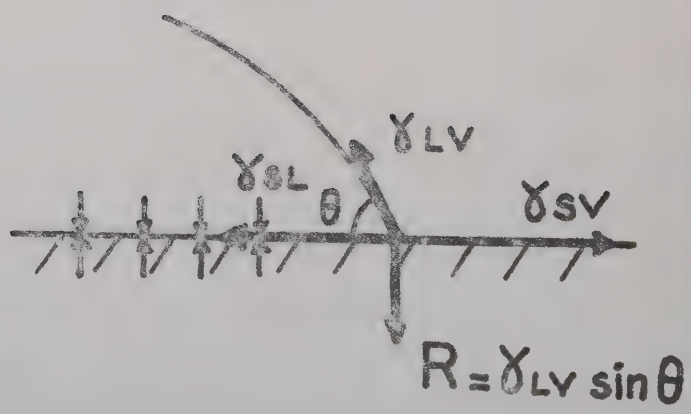


FIGURE 4.5

par unité de longueur de la ligne de raccordement . C'est cette composante qui compense la composante verticale non nulle du modèle de Young.
Le schéma d'équilibre de l'arête d'une goutte sur un solide, que nous devrons dorénavant considérer est celui représenté à la figure 4. 5.
La réaction R y a été dessinée perpendiculairement à la surface et il doit en être ainsi dans tous les cas:
S'il n'en était pas ainsi, la projection dans le plan horizontal de toutes les forces s'exerçant sur la ligne de raccordement du liquide au solide ne pourrait conduire à l'équation de Young qui a été établie à partir de considérations thermodynamiques.

4. 5. VALIDITE DE L'EQUATION VECTORIELLE DE YOUNG EN L'ABSENCE DE PESANTEUR

En l'absence de pesanteur la goutte est une portion de sphère de rayon R. Si elle fait avec la surface solide un angle θ, l'aire de la partie commune au solide et au liquide vaut $\pi r^2 \sin^2 \theta$ (voir figure 4. 6)

1°)- Sur cette aire le solide exerce une réaction due à la présence de la goutte, égale à $\pi r^2 \sin^2 \theta . \Delta P$ soit $\pi r^2 \sin^2 \theta . \frac{2\gamma}{r}$

2°)- Sur la ligne de raccordement, le solide exerce une réaction égale à $2\pi r \gamma \sin^2$ et dirigée vers l'intérieur du solide .

Ces deux réactions, en l'absence d'un champ de force, ne peuvent être qu'égales et opposés. C'est ce que l'on vérifie aisément.

4. 6. ANGLE DE CONTACT D'UNE GOUTTE, AU CONTACT D'UN SOLIDE PROPRE ET EN PRESENCE DE LA SEULE VAPEUR DU LIQUIDE DE LA GOUTTE

A l'équilibre l'angle de contact est régi par l'équation de Young

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad (4.1)$$

Toutefois, la surface solide en contact avec la vapeur étant recouverte d'une couche adsorbée de cette vapeur, nous sommes dans l'obligation de considérer dans l'équation de Young γ_{SV} et non γ_{S^o} en ce qui concerne la surface du solide.
γ_{SV} et γ_{S^o} sont liées par la relation :

$$\gamma_{S^o} - \gamma_{SV} = \Pi e \qquad (3.12)$$

Donc :

$$\gamma_{S^o} = \Pi e + \gamma_{SV} \qquad (4.9)$$

On peut également présenter la relation de Young sous la forme :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{S^o} - \gamma_{SL} - \Pi e}{\gamma_{LV}} \qquad (4.10)$$

La présence d'un film adsorbé augmente la valeur de l'angle de contact. L'existence d'un film à structure gazeuse (molécules très mobiles à la surface du solide) à deux dimensions fournit une image relativement concrète de la pression d'étalement qu'exerce le film adsorbé, donc de sa tendence à repousser la goutte et à accroître l'angle de contact. La figure 4. 7 schématise alors l'équilibre vectoriel de l'arête, conduisant à l'équation (4. 10).

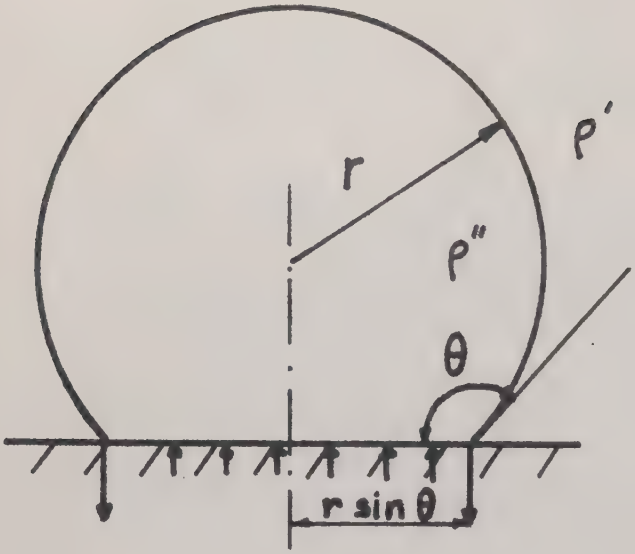


FIGURE 4.6

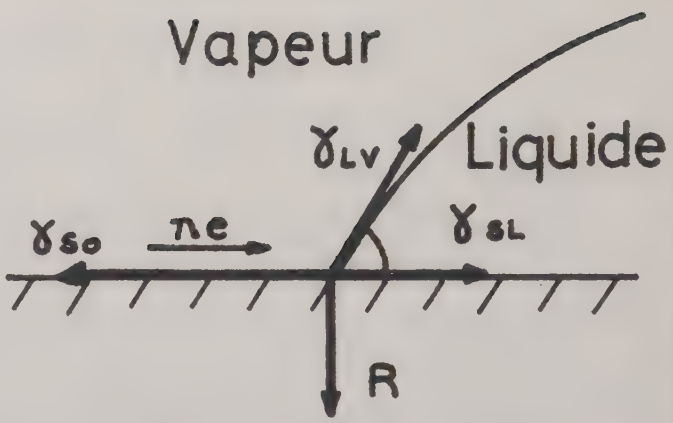


FIGURE 4.7

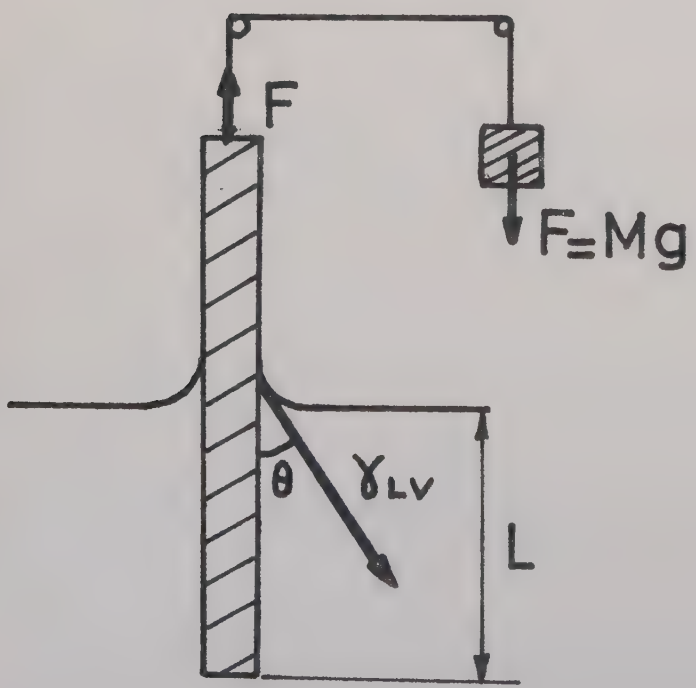


FIGURE 4.8

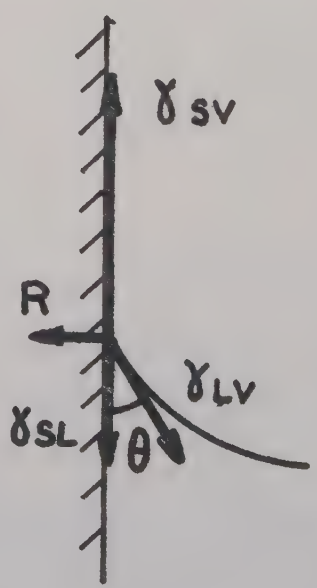


FIGURE 4.9

Qu'un film adsorbé existe ou non à la surface du solide, γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} doivent avoir à l'équilibre des valeurs déterminées. En conséquence, θ, défini par (4. 1), ne peut prendre qu'une seule valeur, quel que soit le volume de la goutte. La déformation des surfaces solides, au niveau de la ligne de raccordement, comme l'envisageait Lester, n'est pas impossible. Cependant elle doit être extrèmement petite , ce qui se traduit par l'introduction d'un terme correctif très discret dans l'équation de Young. Précisons qu'un liquide de tension superficielle élevée (comme l'eau à 20°C) "tire" sur la surface solide avec une force dont l'intensité n'atteint au maximum qu'une valeur égale à 0,072 gramme-force par centimètre de la ligne de raccordement. Miss Bailey {4. 8} affirme avoir observé une ride du solide au niveau de la ligne de raccordement d'une goutte d'eau, sur de très fines lames de mica ; mais l'angle de contact de la goutte d'eau était le même que celui que présenteraient ces mêmes gouttes, sur des lames plus épaisses, et préparées dans les mêmes conditions.

4. 7. GRANDEURS POUVANT INTERVENIR DANS L'EQUATION DE YOUNG

D'une manière générale, l'équation de Young peut être exprimée indifféremment au moyen des grandeurs équivalentes suivantes :

- tensions de surface ou tensions interfaciales
- travaux réversibles de formation de surface
- quantités du type $\gamma_{SV} = \left(\frac{\partial F}{\partial A_{SV}}\right)_{T,V,\mu_i}$; écrite sous cette forme, elle constitue alors l'équation dite de Young Dupré. Par contre, on ne peut utiliser dans l'équation de Young des grandeurs différentes des quantités précédemment définies, telles que par exemple les quantités suivantes définies dans l'annexe :
  - énergies spécifiques de surface $(u^s = Ts^s + \gamma + \Sigma \mu_i \Gamma_i)$
  - énergies libres spécifiques de surface $(f^s = \gamma + \Sigma \mu_i \Gamma_i)$

4. 8. TENSION D'ADHESION - TRAVAIL DE MOUILLAGE

S'il est très difficile de mesurer séparément γ_{SV} et γ_{SL} il est par contre très aisé de mesurer expérimentalement leur différence : $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$
Considérons une lame verticale partiellement immergée dans un liquide. Lorsque l'équilibre est atteint, les différentes tensions de surface γ_{SV}, γ_{SL} et γ_{LV} imposent un angle θ vérifiant la relation de Young.
Supposons $\theta < \frac{\pi}{2}$; il en est ainsi sur la figure 4. 8 . Les différentes forces extérieures s'exerçant sur la lame sont :

- les forces de pesanteur
- la poussée d'Archimède
- les "forces de surface"

Nous entendons par "forces de surface" les forces situées à l'intérieur de la surface du liquide, et par lesquelles ce dernier exerce une traction sur chacune des faces verticales du solide. Leur résultante est verticale, dirigée vers le bas si $\theta < \frac{\pi}{2}$, et égale à $p\ \gamma_{LV} \cos\theta$ (p étant le périmètre de la lame).
Si la lame est extrèmement fine, les forces de pesanteur et les forces d'Archimède sont négligeables devant les "forces de surface".
L'équilibre de la lame requiert l'intervention de l'opérateur, il doit exercer une force $F = \gamma_{LV} \cos\theta \cdot p$

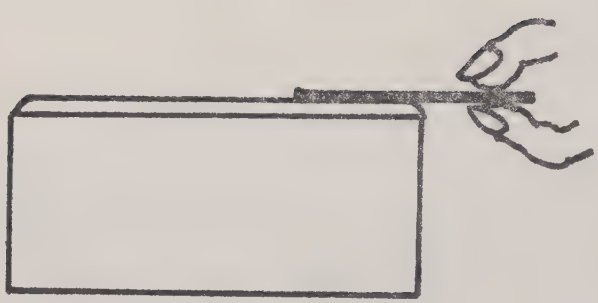


FIGURE 4.10

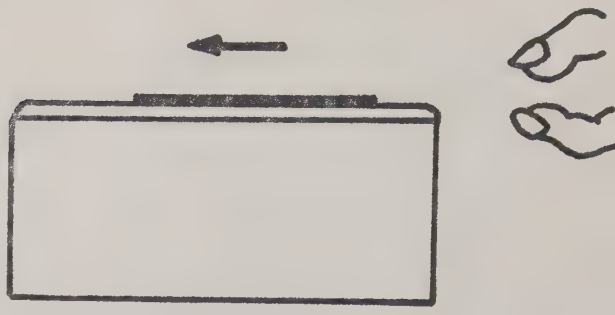


FIGURE 4.11

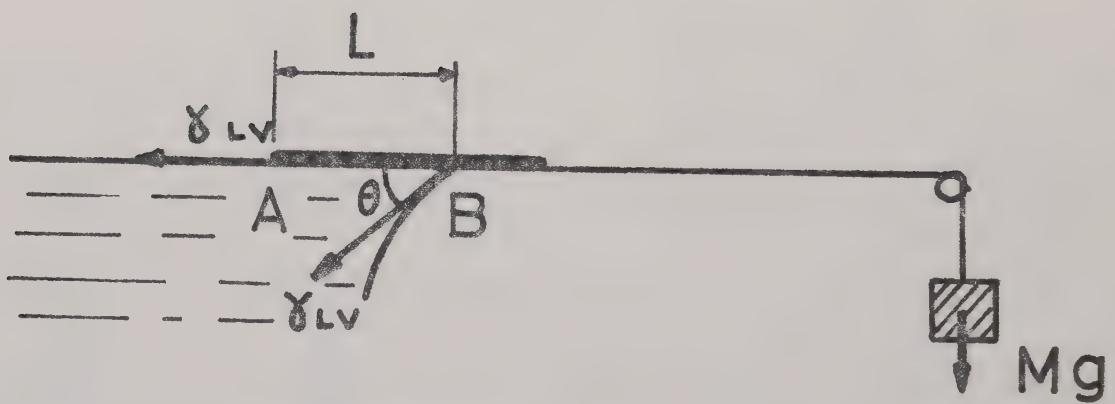


FIGURE 4.12

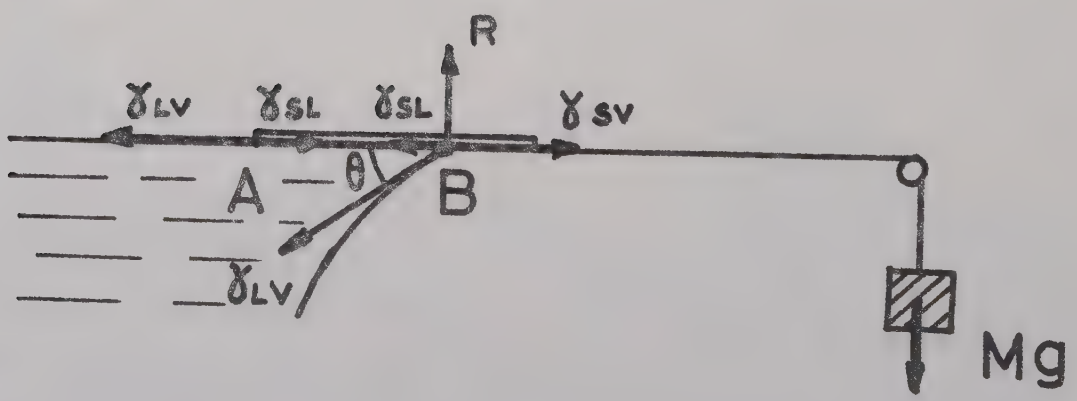


FIGURE 4.13

Les forces s'exerçant sur l'arête sont représentées figure (4. 9).
La lame plonge dans le liquide, mais le ménisque liquide reste identique à lui même. La ligne de raccordement du liquide au solide n'a pas bougé par rapport au liquide. La tension de surface du liquide, γ_{LV}, n'a fourni aucun travail.
La ligne de raccordement du liquide au solide, par contre, s'est déplacée de dL par rapport à la surface du solide. Le point d'application des tensions de surface γ_{SV} et γ_{SL} et de la réaction R ayant bougé, ces forces ont fourni un travail. Celui de R est nul puisque sa direction est perpendiculaire au déplacement. Celui de la tension interfaciale solide-liquide est un travail résistant : sa direction est opposée à celle du déplacement du point d'application. Il est égal à $-p\ \gamma_{SL}\ dL$. .Celui de la tension interfaciale solide. vapeur est moteur, puisque sa direction est celle du déplacement du point d'application : il est égal à $+ p\ \gamma_{SV}\ dL$.
Lors du déplacement (reversible) dL, le travail correspondant au mouillage de la lame (c'est à dire le travail de mouillage) est égal à $p\ (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})\ dL$.
IL sert à élever le contrepoids de masse M d'une hauteur dL , ce qui représente un travail de pesanteur égal à Mg dL. Il en résulte que :

$$p\ (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})\ dL = Mg\ dL$$

Utilisons la valeur de Mg donnée plus haut . Nous obtenons l'expression :

$$p\ (\gamma_{SV} - \gamma_{SL})\ dL = p\ \gamma_{LV} \cos\theta\ dL$$

qui après simplification conduit à la relation de Young. Il est donc possible de mesurer le travail de mouillage ou de démouillage dW , d'une aire dA de surface solide.
Ce travail est égal à $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})\ dA$
La quantité mesurée correspond à $dW/dA = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$
On a convenu de lui attribuer le symbole τ et de la désigner du nom de "tension d'adhésion".
dans ces conditions :

$$\tau = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

et selon (4. 1) $\tau = \gamma_{LV} \cos\theta$

Les auteurs qui rejettent la notion de tension superficielle des solides ont bien du mal à interpréter cette expérience.
N'acceptant pas l'existence de forces superficielles ils ne savent à quelle force attribuer le travail associé au démouillage d'une surface. Ils admettent cependant que ce ne peut être la tension superficielle du liquide qui travaille, du fait que son point d'application ne se déplace pas.

4. 9. TRAVAIL D'ADHESION - TRAVAIL DE COHESION

Expérience :
Considérons un liquide dont la surface libre dépasse légèrement des bords du récipient qui le contient. Prenons une lame solide plane (une feuille d'aluminium par exemple). Figure (4. 10).
Si la lame est libérée elle se met spontanément en mouvement dans le sens qui tend à réaliser le contact de la totalité de la surface inférieure de la lame avec le liquide. Figure (4. 11)
Quels que soient le solide et le liquide utilisés, le déplacement observé

s'effectue toujours dans ce sens.
Il est possible d'opérer dans des conditions assez proches de la réversibilité, en utilisant le dispositif représenté sur la figure (4. 12).
Un poids de Masse M équilibre par l'intermédiaire d'une poulie sans frottements, la résultante des forces appliquées sur la lame.
Soient l la largeur de la lame, L sa longueur en contact avec le liquide et θ l'angle de raccordement du liquide au solide sur la face inférieure de la lame.
Les forces extérieures qui s'exercent sur la lame sont :

- la tension de surface du liquide le long de la ligne de raccordement-notée B sur la figure (4. 12)-.
- la tension de surface du liquide le long de l'extrémité de la lame -notée A sur la figure (4. 12)-.

Et nous négligerons les forces de pesanteur et la poussée d'Archimède.
Le poids Mg qui doit équilibrer la résultante horizontale des forces extérieures est :

$$Mg = l\,\gamma_{LV}\,(1 + \cos\theta)$$

Soit un déplacement horizontal (considéré comme étant réversible) de la lame, qui augmente de dL la longueur de contact de la lame et du liquide. Lors de déplacement, le travail fourni au milieu extérieur est égal à Mg dL; soit :

$$dW = l\,dL\,\gamma_{LV}\,(1 + \cos\theta) \qquad (4.\ 11)$$

Aidons nous de la figure (4. 13) pour déterminer les forces qui interviennent réellement dans l'accomplissement de ce travail.

- En A s'exercent la tension de surface du liquide γ_{LV} et la tension interfaciale γ_{SL}

Ce point se déplace de dL vers la gauche par rapport au liquide mais il reste fixe par rapport au solide. Seule la force γ_{LV} fournit un travail moteur égal à $\gamma_{LV}\,l\,dL$.

- En B s'exercent la tension de surface du liquide γ_{LV}, les tensions interfaciales γ_{SV} et γ_{SL} et la réaction R du solide.

Le point B reste fixe par rapport au liquide mais se déplace par rapport au solide de dL vers la droite. Dans ces conditions :

- $-\gamma_{LV}$ ne fournit aucun travail
- γ_{SV} fournit un travail moteur égal à $\gamma_{SV}\,l\,dL$
- $-\gamma_{SL}$ fournit un travail résistant égal à $\gamma_{SL}\,l\,dL$
- R est perpendiculaire au déplacement.

Le bilan des travaux fournis par les forces de surfaces est :

$$dW = \gamma_{LV}\,l\,dL + \gamma_{SV}\,l\,dL - \gamma_{SL}\,l\,dL \qquad (4.\ 12)$$

L'utilisation de la relation de Young (4. 1) permet de vérifier l'égalité des relations (4. 11) et (4. 12).
Dupré (4. 9) désigne du nom de TRAVAIL D'ADHESION W_A du liquide au solide le travail recueilli (ou fourni) lors de la mise en contact (ou lors de la séparation), effectuée de manière réversible, de une unité d'aire du liquide, avec une unité d'aire du solide (en présence de la vapeur du liquide), en vue de former une unité d'aire solide-liquide.
Utilisons nos équations (4. 11) ou (4. 12)

$$W_A = \gamma_{LV}\,(1 + \cos\theta) \qquad (4.\ 13)$$

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad (4.\ 14)$$

Ce travail d'adhésion W_A ne doit pas être confondu avec celui W_{Ao} défini par Harkins.
Pour expliciter la part due à l'adsorption, Harkins et ses collaborateurs {4. 10, 4. 11} proposent une définition identique, mais en considérant que dans l'état initial le solide est en équilibre dans le vide. W_{Ao} s'exprime alors par :

$$W_{Ao} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \qquad (4.\ 15)$$

Utilisons la relation (4. 9) $\quad \Pi e = \gamma_{So} - \gamma_{SV}$

$$W_{Ao} = W_A + \Pi e \qquad (4.\ 16)$$

Nous aboutissons à $\quad W_{Ao} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) + \Pi e \qquad (4.\ 17)$

Si nous mettons en contact deux unités d'aire du liquide il y a disparition de ce surfaces, et le travail recueilli dit "travail de cohésion du liquide" est égal à (d'après 4. 14) :

$$W_c = \gamma_{LV} + \gamma_{LV} - \gamma_{LL}$$

La surface formée se trouvant au sein du liquide ne peut être le siège d'aucune tension. Donc $\gamma_{LL} = 0$, et finalement :

$$W_c = 2\ \gamma_{LV} \qquad (4.\ 18)$$

4. 10. SIGNIFICATION PHYSIQUE DE W_A ET W_{Ao}

S'il n'y avait aucune intéraction liquide — solide, c'est à dire si le solide et le liquide n'avaient aucune affinité, autrement dit si l'arrangement des molécules dans la zone de discontinuité du liquide était la même qu'en l'absence du solide, la tension dans l'interface liquide-solide représenterait la somme des tensions superficielles dans chacune des deux surfaces accolées. Nous aurions alors :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \qquad (4.\ 19)$$

Le cas que nous venons d'envisager ne correspond à aucune réalité et la tension superficielle de l'interface solide-liquide est toujours diminuée d'une quantité A qui traduit l'affinité du liquide au solide, (lequel peut être pollué par la vapeur), ou encore leurs influences mutuelles.
Dans ces conditions :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - A \qquad (4.\ 20)$$

Le rapprochement de (4. 14) et (4. 20) établit la correspondance des quantités A et W_A.
Ce sont ces considérations qui ont guidé Dupré (4. 12) lors de l'établissement de l'équation (4. 14).
Si le solide et le liquide n'ont pas d'affinité, on peut admettre que le solide n'en a pas pour la vapeur du liquide.
Dès lors :

$$\gamma_{So} = \gamma_{SV}$$

$$\Pi e = 0$$

et l'équation (4. 19) s'écrit :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} \qquad (4.\ 2$$

Répétons que ce cas ne correspond à aucune réalité puisque la tension superficielle de l'interface solide liquide doit toujours être diminuée d'une quantité A' qui exprime l'affinité du liquide pour la surface solide VIERGE. Dans ces conditions :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SOV} + \gamma_{LV} - A' \qquad (4.\ 2$$

Le rapprochement de (4. 15) et de (4. 22) établit que les quantités A' et W_{Ao} se correspondent.

- si à l'instant de la mise en contact du liquide et du solide, la surface solide n'était recouverte que de molécules adsorbées d'un composé identique à celui constituant le liquide et si ces molécules, lorsque l'interface solide-liquide est réalisée ne se distinguent plus des molécules de la phase liquide, le nombre initial de ces molécules adsorbées n'influe pas sur γ_{SL} et il est préférable de définir γ_{SL} par rapport à γ_{SO} (relation 4. 22) plutôt que par rapport à γ_{SV} (relation 4. 21)
- si avant la mise en contact du liquide et du solide, la surface solide était recouverte de molécules adsorbées d'un composé différent de celui constituant le liquide, à l'équilibre la plupart de ces molécules auront passé en phase liquide et là encore, il est préférable de définir γ_{SL} par rapport à γ_{SO} plutôt que par rapport à γ_{SV} .
- Enfin, dans le cas particulier où la surface solide est initialement recouverte de molécules (d'un constituant analogue ou différent de celui du liquide) si solidement fixées au solide qu'elles ne se mélangeront pas aux molécules de la phase liquide (cas des films de structure et d'orientation particulière, ou cas des molécules chimisorbées), nous considérerons que ces molécules font partie intégrante du solide. Nous conviendrons de prendre comme état de référence une surface recouverte de telles molécules, nous désignerons par γ_{SO}', la tension superficielle et nous définirons ici encore γ_{SL} par la relation (4. 15) écrite sous la forme $W_{Ao} = \gamma_{SO}' + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$
Précisons que le dépot d'une goutte d'un liquide sur une telle surface peut provoquer une adsorption supplémentaire de molécules de vapeur sur la partie non recouverte. Dans ce cas γ_{SV} sera alors différent de γ_{SO}'
Par suite W_A et W_{Ao} seront eux mêmes différents.

EN CONCLUSION

A)- La tension interfaciale solide-liquide dépend de la tension superficielle de la surface dans le vide (γ_{SO} ou éventuellement γ_{SO}'), de la tension superficielle du liquide et du travail d'adhésion W_{Ao} qui exprime l'affinité entre le solide vierge et le liquide.
W_{Ao} ne permet pas de prévoir le comportement du couple solide-liquide étudié.

B)- W_A exprime directement l'affinité du liquide pour la surface solide en équilibre avec la vapeur du liquide, et sa connaissance permet de prévoir le comportement du couple solide-liquide étudié.

Par contre au niveau de l'interface solide liquide, W_A ne présente aucune signification . Ainsi, suivant les cas, l'une de ces grandeurs est plus intéressante que l'autre

4. 11. COEFFICIENT D'ETALEMENT S

Le coefficient d'étalement S a été défini par Cooper et Nuttall (4. 13) en vue de prévoir l'étalement complet ou partiel d'un liquide sur un solide donné.

S est défini par $S = W_A - W_c$ (4. 2

ou par $S = W_{Ao} - W_c - \Pi e$ (4. 2

L'une et l'autre de ces équations conduisent à :

$$S = \gamma (\cos \theta - 1) \qquad (4.\ 25$$

- si $S = W_A - W_c$ est négatif, on peut prévoir l'existence d'un angle de contact fini du liquide sur le solide. Il n'y aura pas étalement.

- Dans le cas contraire l'étalement complet du liquide sur le solide aura lieu.

4. 12. ESTIMATION DE γ_{SL} A PARTIR DE γ_{SO} ET γ_{LV}

Nous avons vu au paragraphe 1. 13, que la tension interfaciale γ_{12} entre deux liquides non miscibles 1 et 2, pouvait être reliée aux tensions superficielles de chacun des deux liquides, γ_1 et γ_2.
Rappelons ces relations :

- relation d'ANTONOFF $\gamma_{12} = |\gamma_1 - \gamma_2|$ (1. 42

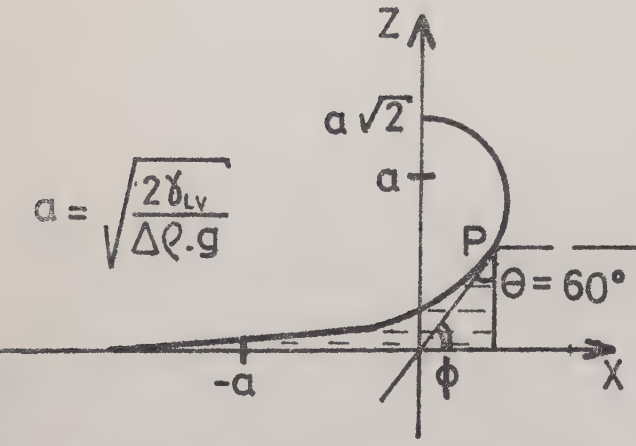
- relation de GOOD et GIRIFALCO $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi\sqrt{\gamma_1 \cdot \gamma_2}$ (1. 43

- relation de FOWKES $\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}$ (1. 45

Remarquons immédiatement que ces relations sont symétriques vis à vis de l'un et de l'autre liquide.
Il a été essayé, (GRAY {4. 14}) et les auteurs eux-mêmes {4. 15, 4. 16 } en ce qui concerne respectivement la relation d'ANTONOFF, et les deux autres relations) de les étendre par extrapolation au calcul de la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}. Pour sa part, l'auteur se refuse à employer les relations (1. 42), (1. 43) et (1. 45) dans le cas où l'une des deux quantités, notées γ_1 ou γ_2 dans ces relations, représente la tension superficielle γ_{SO} d'un solide.

En effet : lorsque deux liquides sont mis en contact, ils exercent, l'un et l'autre des actions conduisant à un réarrangement mutuel de leurs structures moléculaires au voisinage de l'interface. Il est donc logique que dans l'expression de la tension interfaciale, les tensions de surface de l'un et de l'autre liquide apparaissent de façon symétrique. Par contre, au voisinage de la surface commune à un liquide et à un solide, les molécules du liquide se réarrangent pour tenir compte de la présence du solide, alors que la structure superficielle atomique du solide n'est pas (ou peu) modifiée.
Il n'y a aucune raison pour que l'expression de la tension interfaciale solide-liquide soit symétrique par rapport à γ_{SO} et γ_{LV}.

Signalons enfin que dans la septième partie de ce texte, l'auteur établit une relation exprimant γ_{SL} mais celle-ci n'a pas un caractère de symétrie vis à vis du solide et du liquide.



Profil d'un menisque cylindrique

FIGURE 5.1

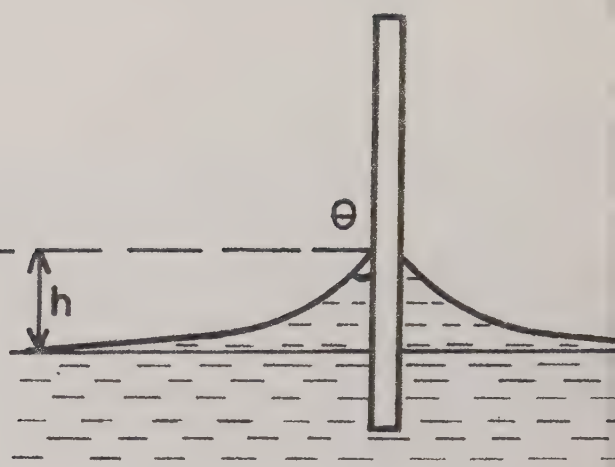


FIGURE 5.2

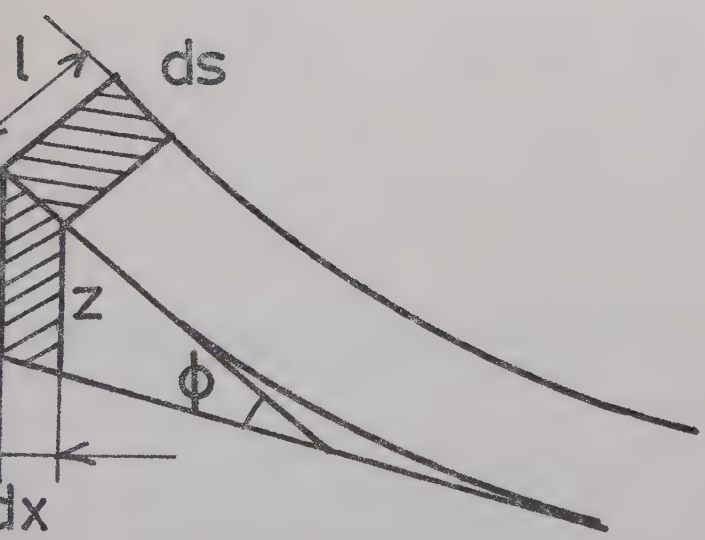


FIGURE 5.3

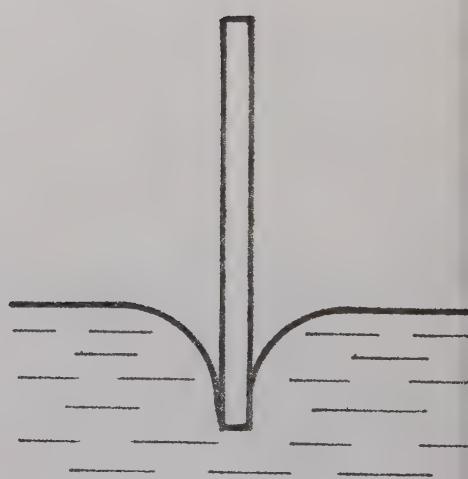


FIGURE 5.4

PARTIE ETUDE APPROFONDIE D'UN CAS SIMPLE: LAME VERTICALE PLONGEANT DANS UN LIQUIDE

5. 1. INTRODUCTION

Considérons la surface plane d'un liquide de tension de surface γ_{LV}. Soit une lame idéale (parfaitement plane, et de tension superficielle, γ_{S°, identique en tous les points de la surface). La tension de surface de la lame en présence de la vapeur du liquide est γ_{SV}. La tension de surface de la lame en contact avec le liquide est γ_{SL}.

Lorsque cette lame plonge partiellement dans le liquide, celui-ci se raccorde de part et d'autre de la lame suivant deux ménisques cylindriques. Si la lame est verticale, les deux ménisques de part et d'autre sont symétriques.
L'étude approfondie des ménisques cylindriques figure au paragraphe 1. 9. Rappelons que nous avions pu tracer la courbe et exprimer l'équation du profil dans un plan perpendiculaire à celui de la lame. La conclusion à laquelle nous avions abouti , était qu'il s'agissait d'une courbe UNIQUE POUR UN LIQUIDE DONNE A UNE TEMPERATURE DONNEE. Les valeurs des tensions interfaciales du solide sont sans action sur l'allure géométrique du ménisque. Ces quantités n'interviennent qu'aux conditions limites. Elles déterminent alors, quel doit être l'angle de raccordement du liquide au solide (par application de l'équation de YOUNG), et par conséquent la fraction de la courbe qui constitue le profil du ménisque dans le cas réel étudié.

Supposons par exemple que $\cos\theta = \dfrac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = 60^\circ$. Il est alors très facile de repérer sur la courbe du profil, reproduite figure 5. 1, la section correspondante du ménisque représentée figure 5. 2.
La figure 5. 1 ne reproduit que la partie correspondant aux valeurs positives de z, de la figure 1.12; (sur cette dernière (1.12), la courbe symétrique par rapport à l'axe Ox, est celle qui doit être utilisée pour obtenir des ménisques situés au dessous de la surface libre du liquide ; θ est alors $> \pi/2$). La cote z d'un point P de la courbe (figure 5. 1) avait été calculée en fonction de l'angle ϕ situé entre la tangente à la courbe au point P et l'horizontale. On avait trouvé :

$$\Delta\rho\ g\ \frac{z^2}{2} = \gamma_{LV}\ (\ 1 - \cos\phi\ ) \qquad (1.30)$$

avec :
g : accélération de la pesanteur
et, $\Delta\rho$: différence entre les densités du liquide et de la vapeur.

La hauteur h d'un ménisque se raccordant sur une lame avec un angle θ est donc :

$$\Delta\rho\ g\ \frac{h^2}{2} = \gamma_{LV}\left[\ 1 - \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\right]$$

soit :

$$h = \pm\sqrt{\frac{2\ \gamma_{LV}}{\Delta\rho\ g}}\quad\sqrt{1 - \sin\theta} \qquad (5.\ 1)$$

(h est la distance entre la surface libre du liquide, et le point de raccordement du liquide au solide).

5. 2. TRAVAIL ELEMENTAIRE DE FORMATION D'UN MENISQUE CYLINDRIQUE

Soit un ménisque de hauteur z, se raccordant sur une longueur 1 de lame (figure 5. 3). Si au cours d'une transformation réversible le ménisque évolue, et si sa hauteur devient z + dz, nous pouvons considérer que le ménisque de hauteur z a subi une translation de dx vers l'extérieur de la lame, et a été complété par une tranche élémentaire d'épaisseur dx, située entre le ménisque translaté et la lame. Le travail qu'il faut fournir pour former un ménisque de hauteur z + dz à partir d'un ménisque de hauteur z, correspond simplement au travail de formation d'une tranche élémentaire d'épaisseur dx, en tenant compte d'une disparition de surface libre horizontale du liquide, d'aire 1 dx .(1).
D'après la figure 5. 3 :

$$dx = \frac{dz}{tg\ \phi} \qquad (5.\ 2)$$

Le travail de formation dW de la tranche élémentaire comprend un travail d'extension de surface dW_s et un travail de pesanteur dW_p .

$$dW = dW_p + dW_s \qquad (5.\ 3)$$

La masse de la tranche élémentaire $\Delta\rho$ (1 z dx) a été élevée d'une hauteur moyenne z/2 d'où :

$$dW_p = 1\ z\ dx\ \Delta\rho\ g\ \frac{z}{2} \qquad (5.\ 4)$$

La surface de l'interface liquide-vapeur formée est 1 ds, mais une surface 1 dx de la surface horizontale du liquide a disparu dans le même temps. Donc :

$$dW_s = 1\ (\ ds - dx\ )\ \gamma_{LV} \qquad (5.\ 5)$$

L'examen de la figure 5. 3 conduit à :

$$\sin\ \phi = \frac{dz}{ds} \qquad (5.\ 6)$$

En combinant les relations (5. 4) et (5. 5) avec les relations (1. 9), (5. 2) et (5. 6), nous obtenons :

$$dW_p = 1\ \gamma\ (\ \frac{1 - \cos\ \theta}{tg\ \theta}\ )\ dz \qquad (5.\ 7)$$

et

$$dW_s = 1\ \gamma\ (\ \frac{1}{\sin\ \phi} - \frac{1}{tg\ \phi}\ )\ dz \qquad (5.\ 8)$$

---

(1) Nous ne nous préoccupons pas, dans cette partie, des travaux liés aux variation des surfaces interfaciales solide-liquide et solide-vapeur. Nous convenons en effet que ces travaux ne font pas partie du travail de formation du ménisque cylindrique. Bien entendu, lors d'un bilan global, nous ferons intervenir ces travaux (cf. paragraphes 5. 4 et 5. 5)

(5. 3), (5. 7), (5. 8) conduisent à :

$$dW = 1\ \gamma\ dz\ \sin\phi \qquad (5.\ 9)$$

ou en considérant α, l'angle que fait le ménisque avec la verticale :

$$\boxed{dW = 1\ \gamma\ dz\ .\cos\alpha} \qquad (5.\ 9)$$

Cette expression est valable dans le cas d'un ménisque situé au dessous de la surface. En effet, le terme dW_s du travail d'extension de surface a la même valeur, mais on pourrait penser que le terme dW_p a une valeur opposée à celle du précédent. Il n'en est rien : pendant la formation d'une tranche élémentaire, le liquide qui se trouvait à l'emplacement du ménisque a du être élevé au niveau de la surface libre du liquide. dW_p est également positif (cas de la figure 5. 4).

5. 3. TRAVAIL TOTAL DE FORMATION D'UN MENISQUE

La formation dans des conditions reversibles d'un ménisque de hauteur h (en dessus ou en dessous de la surface libre du liquide) nécessite la mise en jeu d'un travail total égal à :

$$W = \int_{h=0}^{h=h} 1\ \gamma\ \sin\phi\ dz \qquad (5.\ 10)$$

Les équations paramétriques du profil nous permettent d'exprimer dz en fonction de ϕ. En effet l'utilisation de :

$$\Delta\rho\ g\ z\ dz = \gamma_{LV}\ \sin\phi\ d\phi \qquad (1.\ 29)$$

et

$$\Delta\rho\ g\ \frac{z^2}{2} = \gamma_{LV}\ (1 - \cos\phi) \qquad (1.\ 30)$$

nous conduit à :

$$dz = \frac{\gamma}{\sqrt{2\ \Delta\rho\ g}}\ \frac{\sin\phi\ d\phi}{\sqrt{1 - \cos\phi}}$$

Dans ces conditions (5. 10) devient :

$$W = \frac{1\ \gamma^{3/2}}{\sqrt{2\ \Delta\rho\ g}} \int_{\alpha=0}^{\alpha=\phi} \frac{\sin^2\phi\ d\phi}{\sqrt{1 - \cos\phi}}$$

L'intégration de :

$$\int_0^{\phi} \frac{\sin^2\phi\ d\phi}{\sqrt{1 - \cos\phi}} \quad \text{conduit à} \quad \left[-\frac{2}{3}\ (1 + \cos\phi)^{3/2} \right]_0^{\phi}$$

si $0 < \alpha < \pi$

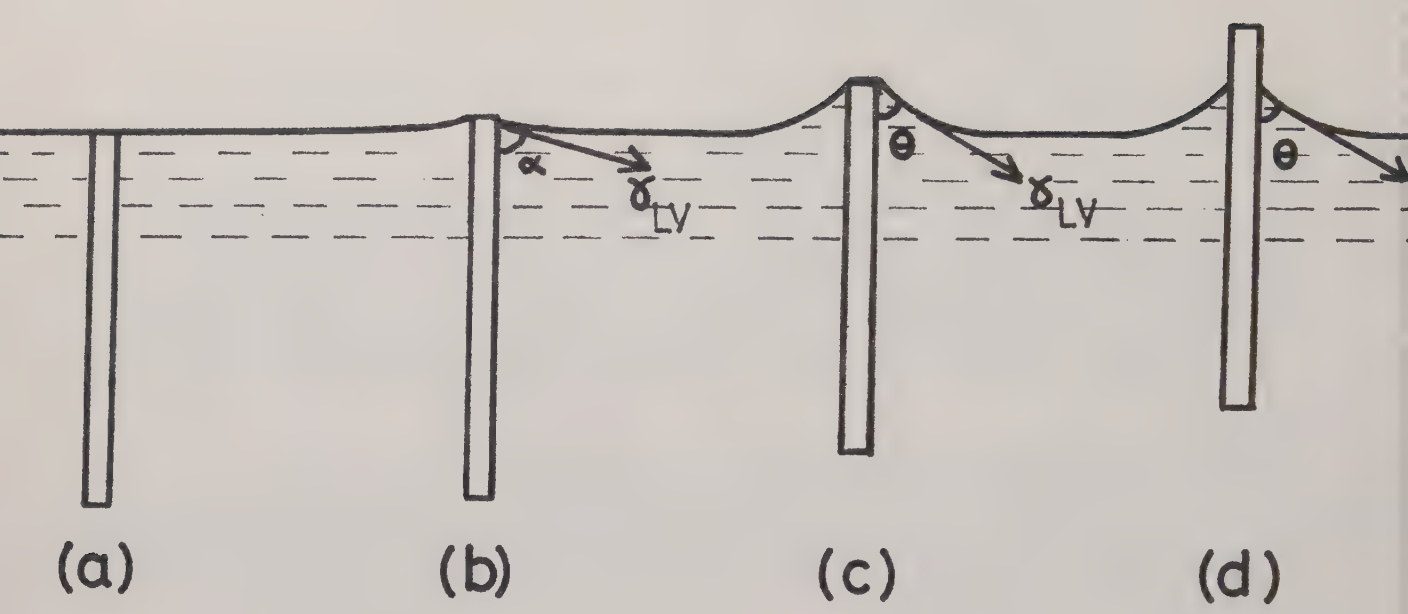


FIGURE 5.5

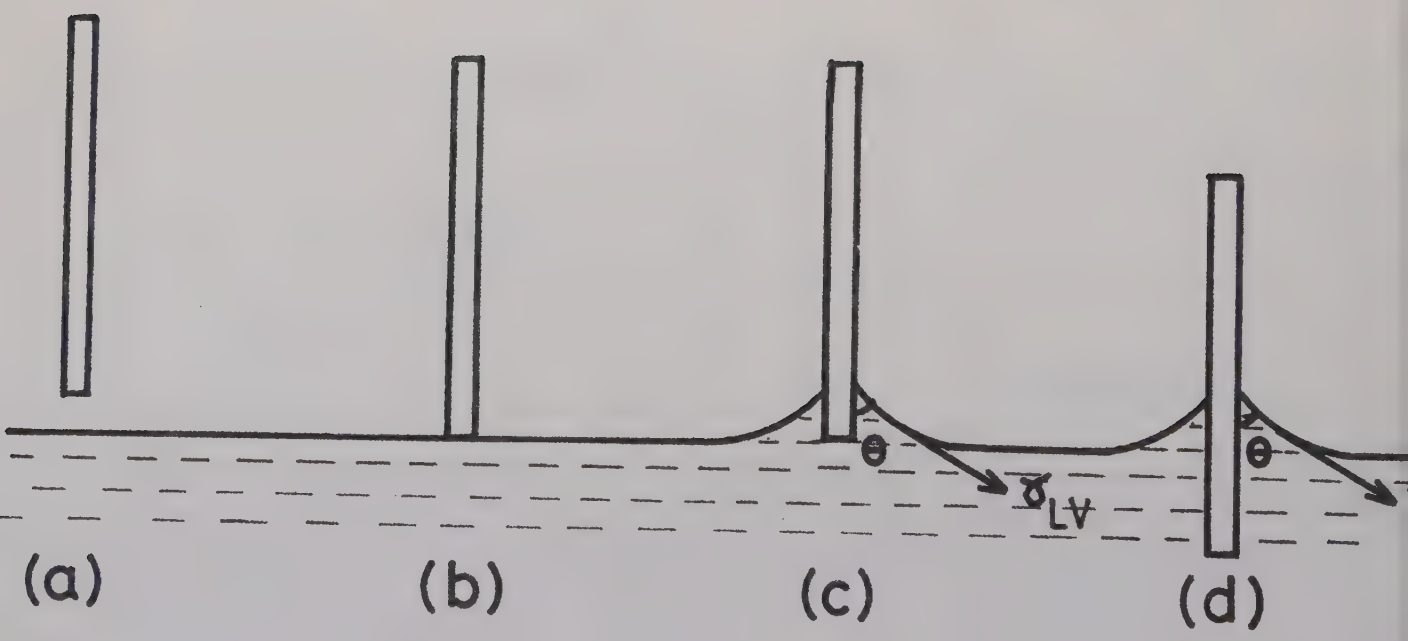


FIGURE 5.6

D'où :

$$W = \frac{l\gamma}{3}\sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho\, g}}\left[2\sqrt{2} - (1+\cos\phi)^{3/2}\right] \qquad (5.\ 12)$$

soit encore :

$$\boxed{W = l\,\gamma\sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho\, g}}\ \frac{2\sqrt{2}}{3}\ \left(1-\cos^3\frac{\phi}{2}\right)} \qquad (5.\ 13)$$

et en utilisant l'angle de raccordement $\theta = \frac{\pi}{2} - \phi$, (5. 12) devient :

$$\boxed{W = \frac{l\gamma}{3}\sqrt{\frac{2\gamma}{\Delta\rho\, g}}\left[2\sqrt{2} - (1+\sin\theta)^{3/2}\right]} \qquad (5.\ 14)$$

5. 4 ETUDE D'UN PROCESSUS REVERSIBLE

Considérons une lame dont les tensions superficielles γ_{SV} et γ_{SL} sont telles que $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} > 0$. L'angle de raccordement du liquide de tension de surface γ_{LV} doit satisfaire $\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \cos\theta$, et θ sera inférieur à $\frac{\pi}{2}$.

Cette lame est entièrement plongée dans le liquide.

Considérons son processus d'émersion :

les stades a, b, c, d, de la figure 5. 5 schématisent ce processus. Tant que l'angl apparent (1) de raccordement n'a pas atteint la valeur limite θ, le ménisque reste accroché à l'arête supérieure de la lame. A partir du moment où l'angle θ est atteint (stade c de la figure 5.5), le ménisque ne se déforme plus, lors d'un mouvement ultérieur de la lame.

Considérons le stade b ; soit α l'angle apparent que fait la tangente au profil du liquide, avec la verticale. Pour maintenir la lame (de poids négligeable), l'opérateur doit exercer une traction vers le haut égale à $\gamma_{LV}\cos\alpha$ par unité de longueur du périmètre de la lame. Soit l le périmètre de la lame ; la traction F exercée par l'opérateur est égale à : $F = l\,\gamma_{LV}\cos\alpha$.

Lorsque l'opérateur élève la lame de dh, il fournit un travail égal à $l\,\gamma_{LV}\cos\alpha\ d$
La comparaison de cette expression avec l'expression (5. 9) établit que le travail fourni par l'opérateur correspond exactement au travail élémentaire de déformation du ménisque.

Pour des ascensions élémentaires dh identiques, le travail fourni par l'opérateur est très petit au début de l'émersion ($\cos\alpha \simeq 0$), puis devient de plus en plus grand. (α diminue et $\cos\alpha$ augmente).

L'ultime déformation du ménisque (stade c du schéma 5.5) nécessite un travail égal à $l\,\gamma_{LV}\cos\theta$ dh. (5. 15)

Le ménisque restant par la suite identique à lui-même (stade d), le travail fourni par l'opérateur représente le travail de démouillage de la lame. D'après ce qui a

(1) Lorsque l'angle apparent α de raccordement est différent de l'angle θ imposé par l'équation de YOUNG, cette dernière n'est pas en défaut. En effet l'angle microscopique réel de raccordement reste toujours fixé à la valeur θ . Le lecteur se raportera à ce sujet au paragraphe : 3. 3 - Cas des arêtes (page 76).

été dit au paragraphe 4. 8, le démouillage d'une lame de périmètre l, pendant une ascension dh nécessite un travail égal à :

$$dW = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) \, l \, dh \qquad (5.\ 16)$$

La relation de YOUNG établit l'égalité des quantités (5. 15) et (5. 16). D'où l'interprétation suivante :

LA DISCONTINUITE DANS LE PHENOMENE (STADE LIMITE C) INTERVIENT AU MOMENT OU LE TRAVAIL QU'IL FAUDRAIT FOURNIR POUR CONTINUER A DEFORMER LE MENISQUE LORS D'UNE ASCENSION dh, DEVIENT SUPERIEUR AU TRAVAIL QU'IL FAUT FOURNIR POUR DEMOUILLER LA PLAQUE LORS D'UNE MEME ASCENSION dh.

L'émersion d'une lame sur laquelle le liquide présente un angle $\theta < \frac{\pi}{2}$ est un phénomène entièrement réversible.

5. 5. ETUDE D'UN PROCESSUS IRREVERSIBLE

Considérons la même lame et le même liquide que ceux utilisés dans le paragraphe précédent.
Donc :

$$\frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \cos\theta > 0 \text{ et } \theta < \frac{\pi}{2}$$

Nous allons étudier le processus d'immersion de la lame, représenté par les stades a, b, c, d de la figure (5. 6), alors que la lame est retenue par l'opérateur.
En a, la lame est au-dessus du liquide et elle est lentement abaissée.
En b, elle se trouve au voisinage du liquide. Dès son contact avec celui-ci un ménisque se forme spontanément (figure c) et présente un angle de raccordement θ qui se conserve lors de l'enfoncement de la lame (figure d).
Lors du contact de la lame et du liquide, la ligne de raccordement, soumise aux différentes forces de surface, s'est trouvée dans une position de déséquilibre. La résultante des forces appliquées sur cette ligne n'était pas nulle. Il en a résulté un mouvement irréversible de cette ligne, en vue de l'amener à prendre une position d'équilibre, correspondant à la valeur de l'angle de contact θ qui vérifie l'équation de YOUNG. Notons que le travail fourni par le démouillage de la lame W_D a été supérieur à celui nécessaire pour former le ménisque dans des conditions réversibles. La différence a été dissipée sous forme calorifique.
Lors d'un enfoncement ultérieur de la lame (stade d), le processus redevient réversible, et la lame fournit un travail de mouillage (cf. paragraphe 4. 8).

PARTIE SYSTEMES REELS. HYSTERESIS DE L' ANGLE DE CONTACT

6. 1. INTRODUCTION

Nous avons vu que l'angle de contact (1) d'un liquide sur une surface idéalement plane et homogène, ne devrait prendre qu'une seule valeur d'équilibre. Les résultats expérimentaux conduisent rarement, pour ne pas dire jamais, à pareille conclusion. Dans le cas d'un système solide-liquide réel, il est possible de mesurer un grand nombre d'angles de contact, alors que la goutte est apparemment stable. Deux angles (1) relativement reproductibles sont le plus grand et le plus petit. Ils sont appelés respectivement l'angle à l'avancement θ_A et l'angle au retrait θ_R. L'origine de leurs noms est due au fait que la mesure de l'angle à l'avancement est souvent réalisée en avançant la périphérie du liquide sur la surface solide et celle de l'angle au retrait en la retirant. La différence entre ces deux valeurs atteint souvent plusieurs dizaines de degrés et est appelée hystérésis de l'angle de contact. Dans les applications où il est souhaitable que l'angle de contact soit aussi petit que possible, il est recommandé de se placer dans des conditions telles que ce soit l'angle au retrait qui s'établisse. Trois causes sont invoquées dans la littérature pour expliquer l'hystérésis de l'angle de contact. Ce sont :

- la non-homogénéité des tensions de surface des solides en différents points de ces surfaces.
- la non-planéité des surfaces (rugosité).
- et dans certains cas, la modification de la surface du solide résultant de son contact avec le liquide.

Nous allons procéder à l'étude de chacun de ces facteurs afin de déterminer son influence sur l'hystérésis de l'angle de contact.

6. 2. HETEROGENEITE DE SURFACE ET HYSTERESIS

Nous avons vu (paragraphe 3. 4) que les faces différentes d'un même cristal possédaient des tensions superficielles différentes. Avec des matériaux réels (alliages par exemple) on peut s'attendre à des fluctuations encore plus importantes des tensions superficielles du solide.
Les molécules adsorbées sur une surface modifient la tension superficielle de celle-ci (cf. paragraphe 3. 7). Or, il est rare que ces couches adsorbées le soient uniformément. Le plus souvent, l'adsorption est localisée sur certains sites préférentiels de la surface, alors que le restant de la surface peut être libre de molécules adsorbées. Une surface réelle même parfaitement plane n'est donc jamais homogène, du point de vue de ses tensions.
Nous allons essayer de comprendre, à l'aide de modèles simples, l'influence de

---

(1) On appelle angle de contact, l'angle contenant le liquide et limité d'une part par la surface solide, et d'autre part par un plan tangent à la goutte au point de raccordement du liquide au solide.

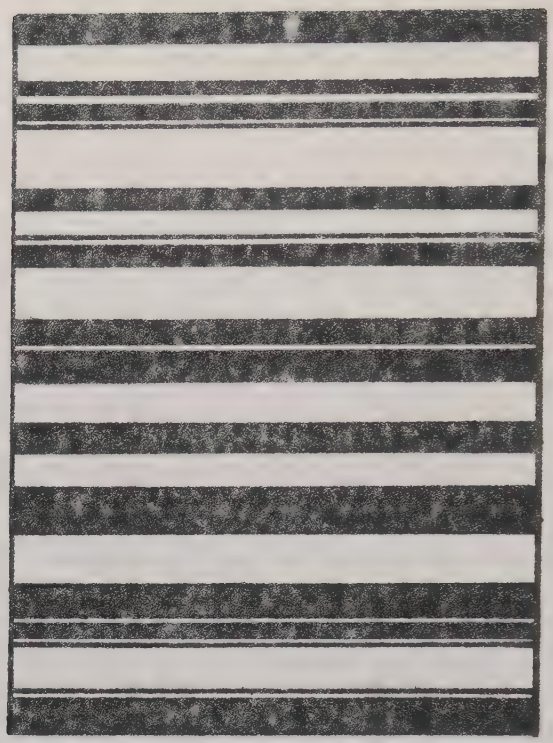


FIGURE 6.1

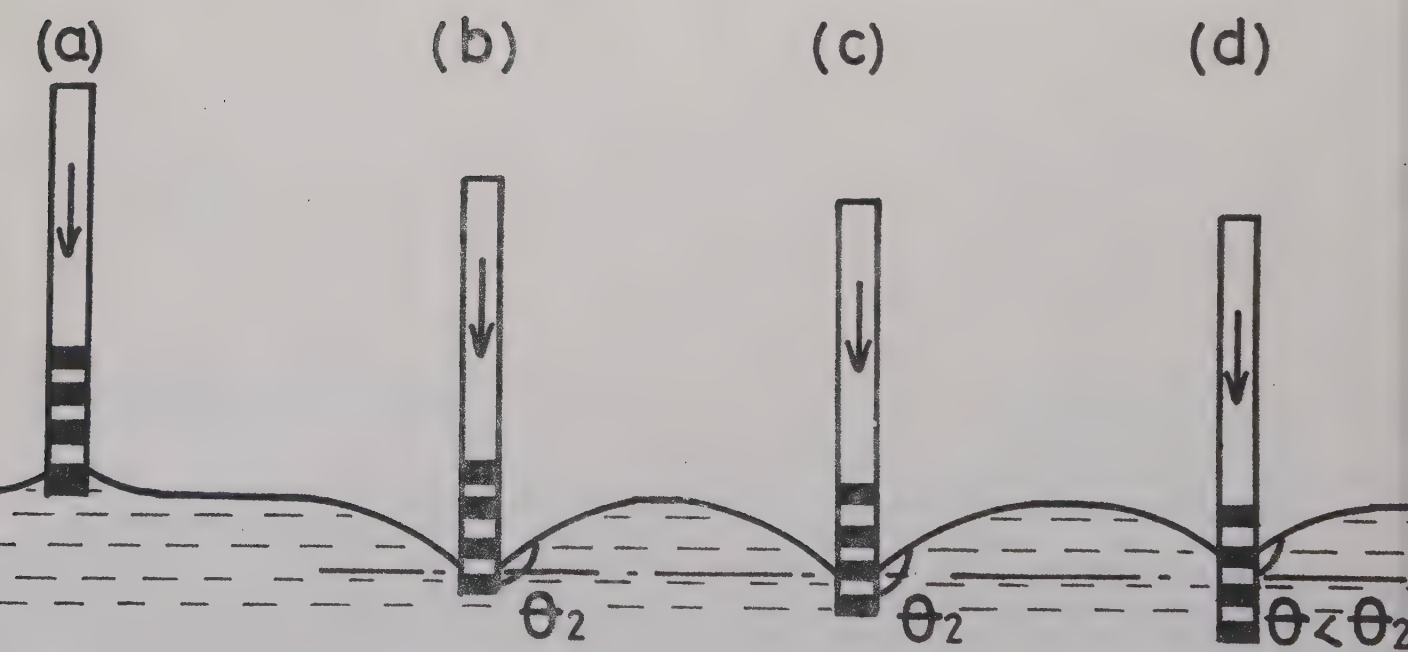


FIGURE 6.2

l'hétérogénéité de la surface sur l'hystéréris de l'angle de contact.

1° modèle : lame à bandes horizontales

Soit une lame plane dont la surface est constituée de bandes horizontales très fines, douées alternativement d'une grande et d'une faible tension superficielle (figure 6. 1). Les premières (en noir sur les figures), seront notées 1. Elles vérifient :

$$\frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}} = \cos \theta_1 \qquad (6.\ 1)$$

et les secondes (en blanc) seront notées 2. Elles vérifient :

$$\frac{\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LV}} = \cos \theta_2 \qquad (6.\ 2)$$

θ_1 et θ_2 pourraient par exemple être tels que :

$$\theta_1 = 30° \text{ et } \theta_2 = 120° \quad \text{(cas des figures 6. 2 et 6. 3)}$$

Procédons à l'immersion très lente de la plaque maintenue verticale, dans le liquide.
Si la première bande correspond à une zone du type 1, la ligne de raccordement la franchit spontanément suivant un processus irréversible du type (5.5). Mais la ligne de raccordement est stoppée dés qu'elle rencontre la ligne inférieure de la première zone du type 2. On aboutit ainsi immédiatement à un état correspondant à la configuration représentée en 6. 2. a. La zone 2 ne sera mouillée que lorsque l'angle de contact aura atteint une valeur égale à θ_2. Lors de l'enfoncement de la plaque, le ménisque se déforme, mais la ligne de raccordement reste fixe par rapport au solide jusqu'à ce que cette valeur θ_2 soit atteinte (figure 6. 2. b). A partir de cet instant, la ligne de raccordement franchit la zone 2 avec une vitesse qui est celle de l'enfoncement de la lame. Au cours de ce mouvement, l'angle de raccordement demeure constant et égal à θ_2 (figure 6. 2. c).

Dès que la ligne de raccordement atteint une nouvelle zone du type 1, elle la franchit brusquement pour stopper à la limite inférieure de la zone 2 suivante. Au cours de ce processus spontané et irréversible, l'angle θ diminue (figure 6. 2. b), et cela d'une valeur d'autant plus grande que l'épaisseur de la zone 1 franchie est plus importante. La ligne de raccordement va demeurer fixée à la limite inférieure de la zone 2, jusqu'à ce que la déformation du ménisque, dûe à l'enfoncement de la plaque, permette à nouveau l'établissement de l'angle θ_2. Le système se retrouve alors dans un état correspondant à celui de la figure (6. 2. b) et le processus précédent se renouvelle pour chaque couple de bandes.

En conclusion, lors d'un enfoncement continu de la plaque (figure 6. 2 b, c, d), la valeur moyenne de l'angle de contact est $\theta_2 - \Delta\theta_2$. La quantité $\Delta\theta_2$ est d'autant plus petite que l'épaisseur de ces bandes est négligeable par rapport à la hauteur moyenne du ménisque (calculable par la relation 5. 1) on pourra considérer que $\theta_2 - \Delta\theta_2 \simeq \theta_2$. Nous croyons utile de résumer les faits précédemment exposés selon une nouvelle présentation :
Lors de l'enfoncement lent et continu de la lame dans le liquide, on assiste, suivant les zones balayées , à l'apparition des phénomènes suivants :

- -montée réversible de la ligne de raccordement sur la surface tant que la résultante des forces qui s'exercent sur la ligne de raccordement est nulle. (zones 2)
- -montée irréversible et spontanée de la ligne de raccordement sur la

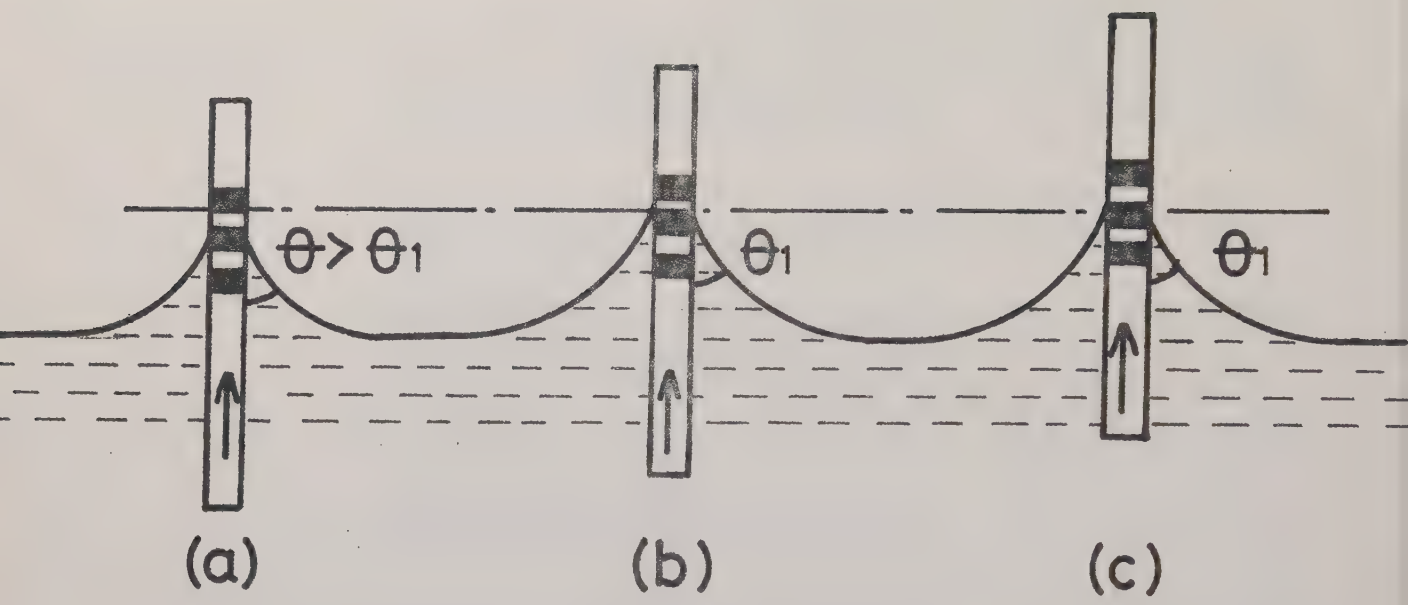


FIGURE 6.3

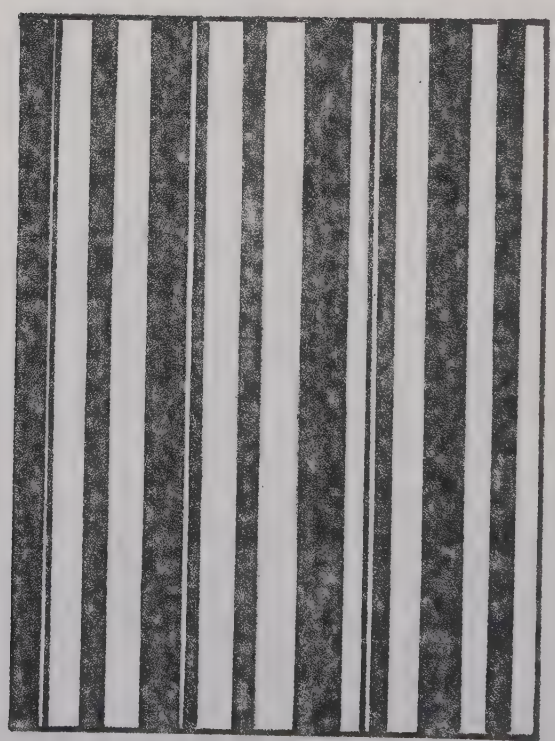


FIGURE 6.4

surface à partir du moment où la résultante des forces qui s'exercent sur la ligne de raccordement cesse d'être nulle et est dirigée vers le haut. (zone 1)

-absence de mouvement de la ligne de raccordement sur la surface lorsque celle-ci se trouve dans une position telle qu'un mouvement élémentaire (vers le haut ou vers le bas) provoquerait l'apparition d'une résultante des forces de surface non nulle, et dirigée dans la direction opposée à ce déplacement.

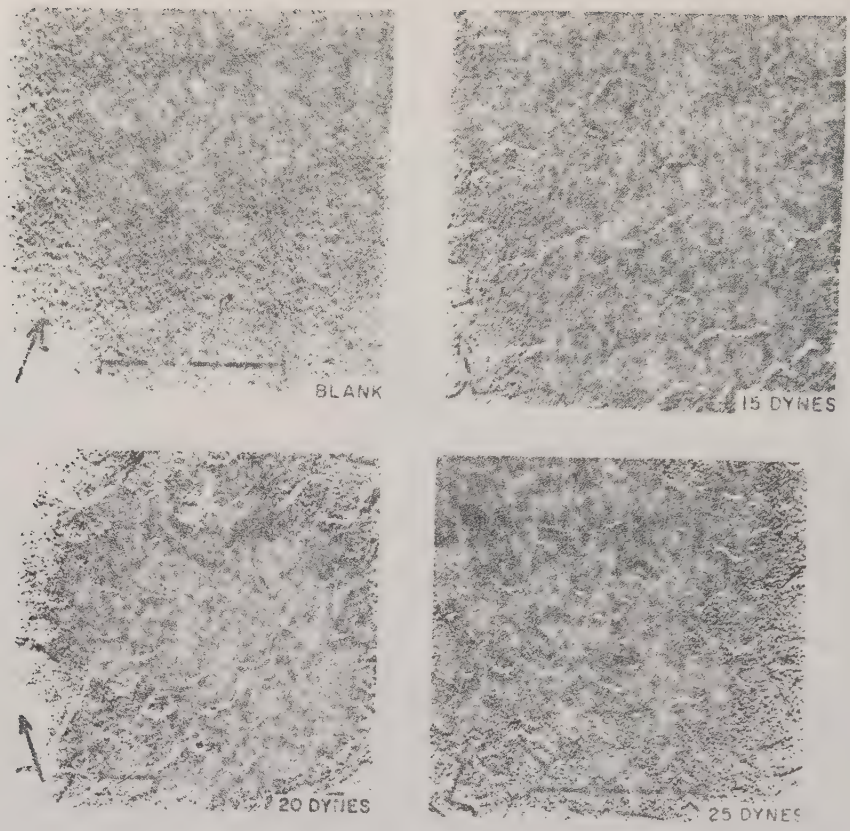
Cette position stable de la ligne de raccordement se situe dans le cas de notre modèle au niveau des lignes séparant les parties supérieures des zones 1 des parties inférieures des zones 2.

Sans faire une étude aussi détaillée, considérons maintenant l'émersion de la même lame initialement plongée dans le même liquide.
A un instant donné la ligne de raccordement se trouve en position stable sur une ligne du solide séparant une zone 2 (en dessus) d'une zone 1 (en dessous) (figure 6. 3. a). Lors de la montée de la lame la ligne de raccordement ne commencera son déplacement sur la zone 1, qu'à partir du moment où la déformation du ménisque aura imposé un angle de contact égal à θ_1 (figure 6. 3 b). On aura alors une phase réversible de descente de la ligne de raccordement sur la surface (zone 1) (figure 6. 3. c).
Le franchissement de la limite inférieure de la zone 1 marque la fin de cette phase. Il se produit alors un processus irréversible du démouillage de la zone 2 immédiatement inférieure, (la résultante des forces s'exerçant sur la ligne de raccordement est à cet instant non nulle et dirigée vers le bas), et qui fait passer immédiatement la ligne de raccordement du ménisque à la limite inférieure de la zone 2. L'angle est alors égal à une valeur θ supérieure à θ_1. Le système se trouve dans un état correspondant au stade de la figure 6. 3. a et le processus recommence.

En conclusion, lors du retrait continu de la lame (figure 6. 3. a, b, c) l'angle de contact correspond à une valeur moyenne $\theta_1 + \Delta\theta_1$. La quantité $\Delta\theta_1$ est d'autant plus petite que l'épaisseur des bandes du type 2 est faible. Si cette épaisseur est négligeable par rapport à la hauteur moyenne du ménisque (calculable par la relation 5. 1) nous considérons $\theta_1 + \Delta\theta_1 \simeq \theta_1$.
Le modèle étudié, (lames à bandes horizontales) permet de comprendre l'influence de l'hétérogénéité de surface sur l'hystérésis de l'angle de contact.
Lors de la plongée, l'angle de contact (à l'avancement) est imposé par les zones de basse tension superficielle, alors que l'angle de contact au retrait, (lors de l'émersion) est imposé par les zones de haute tension superficielle.
Si l'épaisseur des bandes est faible (inférieures au dizième de millimètre, pour fixer les idées), l'angle de contact à la plongée est θ_2 et l'angle de contact au retrait est θ_1. (θ_1 et θ_2 étant définis par les équations (6. 1) et (6. 2)).

2° modèle : lame à bandes verticales

Utilisons la lame décrite dans le modèle précédent, mais après l'avoir soumise à une rotation de 90° (figure 6. 4). Lorsqu'elle est partiellement immergée, le raccordement du liquide au solide se fait suivant une courbe telle que l'équation de YOUNG soit vérifiée en tout point. Peu importe d'ailleurs l'équation de cette courbe (qui ne peut être une droite). Remarquons simplement qu'elle doit être identique à elle-même, quelle que soit la profondeur immergée de la plaque. Il en est de même pour le ménisque.
Lorsque la plaque est partiellement immergée, toute immersion est donc un processus réversible.
Au cours de tels processus interviennent respectivement le travail de mouillage ou de démouillage de la lame.



(X100.000)

(X100.000)

FIGURE 6.5. PHOTOGRAPHIES DE COUCHES MONOMOLECULAIRES DEPOSEES SUR LES SOLIDES

en haut: Les quatre photographies, (tirées de la référence 6.1), représentent des couches monomoléculaires d'acide hexatriacontanoïque, obtenues par la méthode de Langmuir Blodgett, sous des pressions de film de 15, 20, et 25 dynes / cm.

en bas: Les deux photographies, (tirées de la référence 6.2), représentent des couches d'acide béhénique obtenues par la méthode du retrait:
gauche: 30 sec. dans une solution de concentration 10^{-5} d'acide dans la décaline; droite: 15 sec. dans 10^{-4}

Soit 1 le périmètre de la lame.
Sur une fraction (1 - α) 1 de ce périmètre se trouvent des zones de haute tension de surface (zones 1 vérifiant la relation 6. 1) et sur une fraction α . 1 se trouvent des zones de faible tension de surface (zone 2 vérifiant la relation 6. 2).
Lors d'un enfoncement dh de la plaque (sans déformation du ménisque), le travail de mouillage fourni par la plaque est égal à :

$$dW_M = 1\ dh \left[\alpha (\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}) + (1 - \alpha) (\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}) \right] \qquad (6.\ 3)$$

et l'application des relations (6. 1) et (6. 2), conduit à :

$$dW_M = 1\ dh\ \gamma_{LV} \left[\alpha \cos \theta_2 + (1 - \alpha) \cos \theta_1 \right] \qquad (6.\ 4)$$

La quantité 6. 4 représente également le travail à fournir pour retirer la lame d'une hauteur dh.
Si les bandes sont larges, l'expérimentateur pourra mesurer des angles de valeurs différentes le long de la ligne de raccordement. La présence de bandes très fines conduit à l'observation d'un angle macroscopique constant θ, et à celle d'un ménisque cylindrique non déformé de hauteur h. Cette hauteur est telle que le travail de déformation du ménisque nécessaire pour la porter à la valeur h + dh, est égal au travail de démouillage de la lame sur la même hauteur dh.
L'équation (5. 9) exprime la valeur du travail réversible de déformation du ménisque, soit :

$$dW = 1\ \gamma_{LV}\ dh \cos \theta \qquad (5.\ 9)$$

et (6. 4) celle du travail de démouillage de la lame dW_M :

$$dW_M = 1\ \gamma_{LV}\ dh \left[\alpha \cos \theta_2 + (1 - \alpha) \cos \theta_1 \right]$$

la condition $dW = dW_M$ conduit à :

$$\cos \theta = \alpha \cos \theta_2 + (1 - \alpha) \cos \theta_1$$

ou

$$\cos \theta = \alpha \left(\frac{\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LV}} \right) + (1 - \alpha) \left(\frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}} \right) \qquad (6.\ 5)$$

Si l'épaisseur des bandes est très petite (inférieure au dizième de millimètre par exemple), au modèle de la lame à bandes verticales est associé un angle θ constant, défini par la relation 6. 5 . En pareil cas il n'y a pas d'hystérésis de l'angle de contact.

3° modèle : surface de tension superficielle élevée, parsemée de taches de faibles dimensions et à faible tension

L'avantage d'un tel modèle est de correspondre à un cas concret : celui de couches de type polaire -non polaire adsorbées. La répartition de ces couches, de tension superficielle faible, n'est pas très uniforme. Si la quantité de composé adsorbé est très inférieure à celle correspondant à la monocouche, le composé est réparti en surface sous forme d'îlots de faibles dimensions. Si la quantité du composé est légèrement inférieure à la monocouche, la surface solide non recouverte se présente sous formes d'îlots de faibles dimensions répartis sur une surface de tension superficielle faible. C'est ce que montrent les photographies de la figure (6. 5).

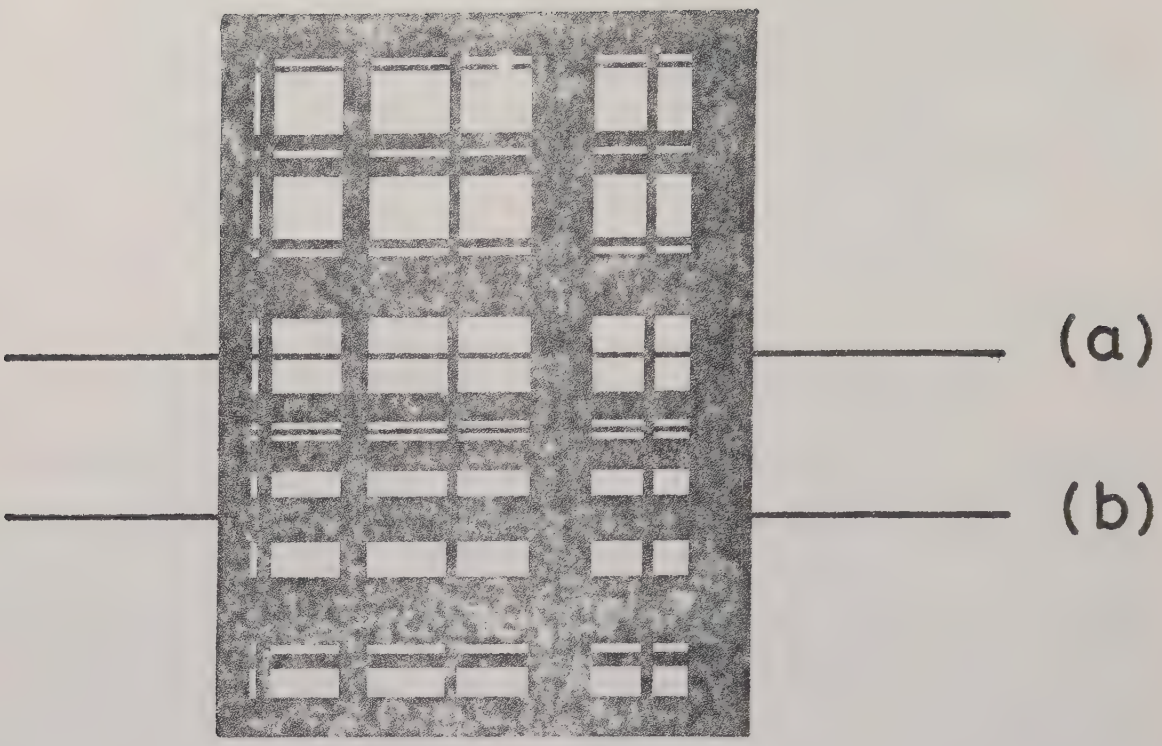


FIGURE 6.6

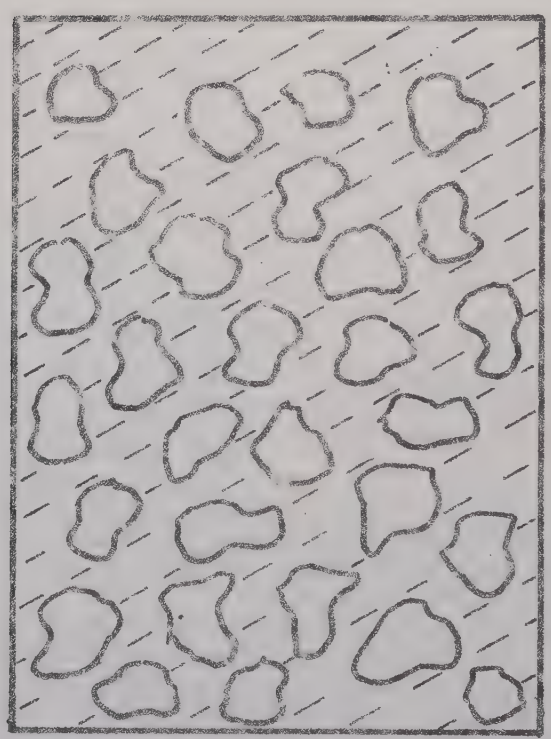


FIGURE 6.7

Lorsqu'un certain taux de recouvrement est atteint (lequel peut être très variable) on passe brusquement d'une structure caractérisée par la présence de taches de basse tension réparties sur une surface de tension élevée, à celle où les taches de tension élevée sont réparties sur une surface de basse tension superficielle. Dans le modèle que nous représentons à la figure 6. 6, des taches très petites (inférieures au un centième de millimètre carré) sont des zones du type 2 (de faible tension de surface) et elles recouvrent une fraction α de la surface totale.
La fraction (1 - α) restante, (en noir sur la figure 6. 6) représente une zone du type 1 (vérifiant l'équation 6. 1). Sa tension superficielle est élevée.
Supposons la lame partiellement immergée dans un liquide. Etant donné l'hétérogénéité de la surface, la ligne de raccordement du liquide au solide n'est pas une droite. Cependant, vu la taille très petite des taches, l'expérimentateur observera un ménisque macroscopiquement uniforme, se raccordant sur le solide.
Pour utiliser les résultats acquis lors de l'étude des deux modèles précédents nous supposons d'abord que les taches consistent en des rectangles régulièrement répartis comme l'indique la figure 6. 7. Un tel modèle résulte de la combinaison de celui à bandes verticales, et de celui à bandes horizontales.
Sur une même ligne horizontale, on trouve soit uniquement des zones de tension superficielle élevée (ligne(b) sur la figure 6. 7), soit simultanément des zones de haute et de faible tension superficielle (ligne(a) sur la figure 6. 7).
Lors de la plongée, l'angle de contact est imposé par les zones où la tension superficielle est la plus basse, soit celles coupées par des lignes du type(a).
On se trouve donc dans le modèle des bandes verticales. A la plongée le ménisque se raccorde selon des lignes du type (a) avec un angle de contact le plus souvent égal à θ_a tel que :

$$\cos \theta_a = \alpha' \cos \theta_2 + (1 - \alpha') \cos \theta_1 \qquad (6.\ 6)$$

Dans la relation (6. 6) intervient le coefficient α', différent de α : α' représente le pourcentage de zones de basse tension superficielle sur une ligne du type (a).
Si la répartition des zones de faible tension de surface est la même horizontalement que verticalement, la surface totale de ces zones correspond à $\alpha'^2 S$.
Donc d'après la définition de α :

$$\alpha' = \sqrt{\alpha} \qquad (6.\ 7)$$

et

$$\cos \theta_a = \sqrt{\alpha} \cos \theta_2 + (1 - \sqrt{\alpha}) \cos \theta_1 \qquad (6.\ 8)$$

L'angle à la plongée vaut donc :

$$\theta_a - \Delta\theta_a$$

(voir conclusions relatives au premier modèle). Les photos de la figure 6. 5 indiquent que la surface moyenne d'une tache est inférieure au millionième de millimètre carré. Par conséquent, $\Delta\theta_a$ pourra le plus souvent, être négligé.

L'ANGLE A LA PLONGEE EST DONC EGAL OU LEGEREMENT INFERIEUR A θ_a TEL QUE :

$$\cos \alpha = \sqrt{\alpha} \left(\frac{\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LV}} \right) + (1 - \sqrt{\alpha}) \left(\frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}} \right) \qquad (6.\ 9)$$

Considérons maintenant l'émersion de la plaque modèle. Le modèle à bandes horizontales nous apprend que l'angle θ_R est régi par les zones de haute tension superficielle. Or ces zones ne font intervenir sur une même ligne horizontale (figure 6. 7 ligne(b)), que la zone de haute tension superficielle seule.
L'angle au retrait vaut donc $\theta_1 + \Delta\theta_1$.

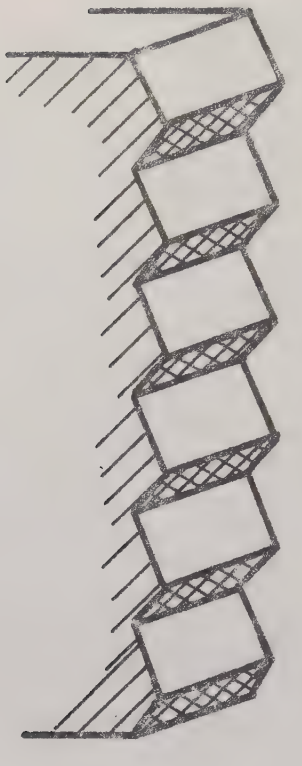


FIGURE 6.8

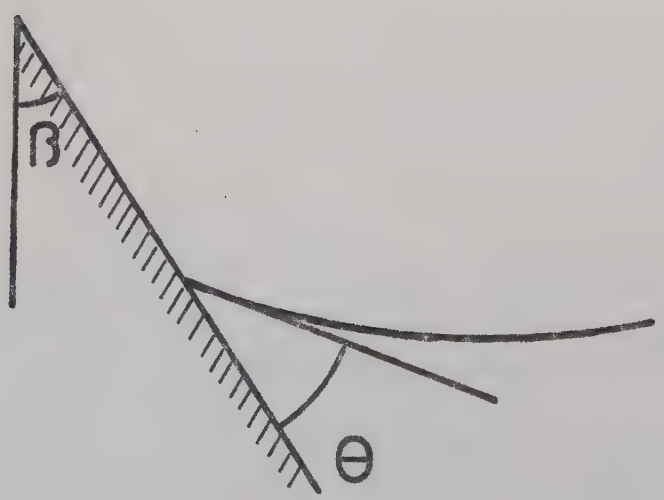


FIGURE 6.9

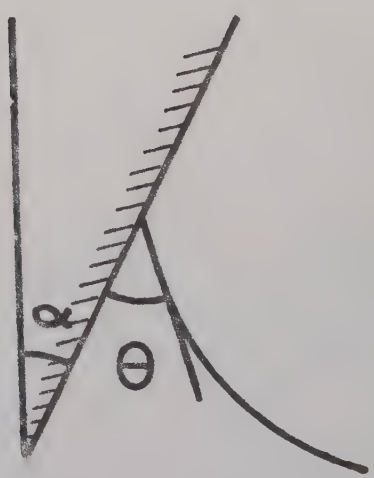


FIGURE 6.10

Mais, étant donné la dimension des taches, $\Delta\ \theta_1 << \theta_1$.

L'ANGLE AU RETRAIT EST DONC EGAL OU LEGEREMENT SUPERIEUR A θ_1. (6. 10)

En considérant le modèle complémentaire, correspondant à la présence de taches rectangulaires de haute tension de surface sur une surface de faible tension, on parvient, aux conclusions suivantes, par des raisonnements identiques.

DANS LE CAS DE TACHES DE HAUTE TENSION SUPERFICIELLE SUR UNE SURFACE DE TENSION SUPERFICIELLE BASSE :

- L'ANGLE A LA PLONGEE EST EGAL OU LEGEREMENT INFERIEUR A θ_2. (6. 11)

- L'ANGLE AU RETRAIT EST EGAL OU LEGEREMENT SUPERIEUR A θ_R, TEL QUE :

$$\cos\theta_R = \sqrt{1-\alpha}\left(\frac{\gamma_{S1V} - \gamma_{S1L}}{\gamma_{LV}}\right) + \left(1 - \sqrt{1-\alpha}\right)\left(\frac{\gamma_{S2V} - \gamma_{S2L}}{\gamma_{LV}}\right) \qquad (6.\ 12)$$

Examinons à la lumière de cette analyse, le cas réel correspondant aux photos de la figure 6. 5 ou au schéma de la figure 6.6.
Les résultats 6. 10 et 6. 11 doivent demeurer valables ; c'est à dire que :

1°) l'angle à la plongée doit être égal ou légèrement inférieur à θ_2 dans le cas correspondant à la présence de taches de haute tension superficielle sur une surface de basse tension.

2°) l'angle au retrait doit être égal ou légèrement supérieur à θ_1 dans le cas correspondant à la présence de taches de basse tension superficielle sur une surface de haute tension.

3°) les relations (6. 9) et (6. 12) établies à partir d'un modèle très particulier (en raison de la forme et de la répartition des taches), ne devraient pas avoir un caractère général. Il semble pourtant, et nous n'expliquerons pas pourquoi, que ces relations décrivent relativement bien l'allure des courbes expérimentales obtenues en mesurant les angles de contact relatifs à des surfaces sur lesquelles on fait varier le taux de recouvrement, par une couche adsorbée de type polaire- non polaire.

6. 3. ETAT DE SURFACE ET HYSTERESIS

Nous allons montrer à l'aide de modèles simples, comment la rugosité d'une pièce provoque l'hystérésis de l'angle de contact.
Les modèles imaginés seront équivalents à ceux précédemment étudiés.

1° modèle : lame présentant des bandes horizontales inclinées

Une telle lame de tension superficielle supposée uniforme est représentée en coupe sur la figure (6. 8)
Nous supposerons :

1°) les bandes sont fines et invisibles à l'oeil nu.

2°) celles tournées vers le haut font un angle β avec la verticale, alors que celles tournées vers le bas, font un angle α avec la même droite

3°) l'angle de contact réel θ est le même en tout point de la surface, et vérifie

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

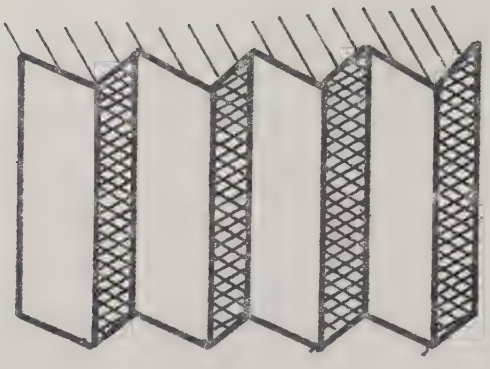


FIGURE 6.11

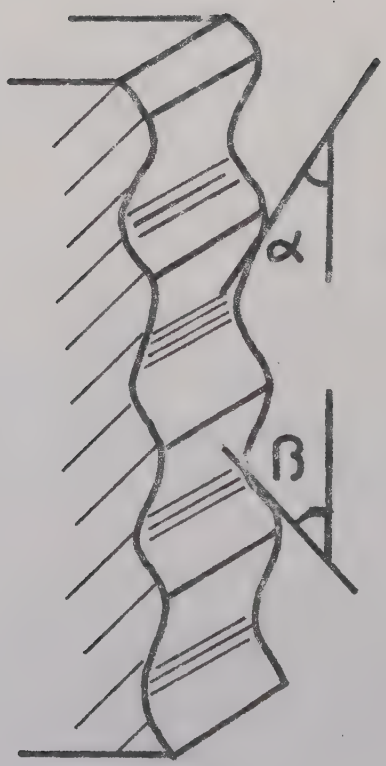


FIGURE 6.12

La figure 6. 9 rend compte que, lorsque la ligne de raccordement du liquide au solide se trouve sur une bande tournée vers le haut, l'angle de contact apparent, c'est à dire l'angle compris entre la tangente au profil du ménisque et la verticale, est égal à $\beta + \theta$.
La figure 6. 10 rend compte que, lorsque la ligne de raccordement du liquide au solide se trouve sur une bande tournée vers le bas, ce même angle vaut $\theta - \alpha$.
Ainsi, les bandes tournées vers le haut sont donc équivalentes à des bandes horizontales de basse tension superficielle, et celles tournées vers le bas constituent des zones équivalentes à des bandes de tension superficielle élevée.
Si les rayures sont très fines l'angle apparent du ménisque est égal à :

1°) $\beta + \theta$ lors de la plongée.

2°) $\theta - \alpha$ (ou 0 si $\alpha > \theta$) lors du retrait.

2° modèle : lame présentant des bandes verticales inclinées (figure 6.11)

Considérons la lame de la figure 6. 8, après lui avoir fait subir une rotation de 90°. Ce modèle est équivalent au modèle à bandes verticales en cela que l'immersion ou l'émersion d'une telle lame sont des phénomènes réversibles : le ménisque se raccordant sur une telle lame reste toujours identique à lui-même.
La surface réelle d'une lame de ce type est égale à k fois son aire apparente ; le travail de démouillage d'une longueur 1 de cette lame sur une hauteur dh est donc égal à :

$$dW_M = 1\ dh\ k\ (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = 1\ dh\ k\ \gamma_{LV} \cos\theta$$

Ce travail est égal à celui de déformation du ménisque dW_D, lequel correspond à :

$$dW = 1\ dh\ \gamma_{LV} \cos\theta'$$

θ' étant l'angle apparent macroscopique que présente le ménisque.

Ainsi $\cos\theta' = k \cos\theta$ si $k \cos\theta < 1$

et $\cos\theta' = 1$ si $k \cos\theta > 1$

Nous n'imaginerons pas un troisième modèle pour tenir compte de l'existence d'une rugosité. On l'obtiendrait en combinant les deux premiers ; malheureusement il ne correspondrait à aucune réalité.
Nous retiendrons simplement que des rayures verticales diminuent l'angle de contact macroscopique, alors que des rayures horizontales contribuent au phénomène d'hystérésis.
Remarquons enfin que des surfaces du type "tôle ondulée" (voir figure 6. 12) conduiraient à des résultats semblables à ceux établis avec les surfaces des modèles 1 et 2 : par exemple, si sur la plaque de la figure 6. 12, β et α sont les angles les plus importants que présente le profil avec la verticale, l'angle à la plongée doit être égal à $\beta + \theta$ et l'angle au retrait à $\theta - \alpha$. Présentée avec ses génératrices verticales, cette même plaque présente à la plongée comme au retrait un angle θ' tel que $\cos\theta' = k \cos\theta$, k étant le rapport de l'aire réelle à l'aire apparente.

6. 4. MODIFICATION DE LA SURFACE DU SOLIDE APRES SON CONTACT AVEC LE LIQUIDE

La surface d'un solide peut être différente avant et après avoir été en contact avec le liquide. Par exemple :

1) - une surface solide recouverte d'une couche adsorbée d'acide gras est plongée dans un solvant. Après retrait de la plaque, la couche d'acide gras adsorbé aura une densité plus faible.

2) - à l'inverse une surface solide propre plongée dans une solution contenant un corps fortement adsorbable, retiendra après immersion une couche adsorbée (laquelle pourra d'ailleurs être en équilibre avec la vapeur).

3) - une surface poreuse (feuille de papier par exemple) s'imprègne de liquide lors de son immersion et voit ses tensions superficielles modifiées.

On trouverait aisément d'autres exemples. Remarquons toutefois que phénomènes interviennent dans certains cas particuliers, et ils conduisent alors à une augmentation souvent marquée de l'hystérésis de l'angle de contact;
En général, l'angle à l'avancement se mesure lors de la plongée du solide dans l liquide et l'angle au retrait lorsque l'on retire le solide du liquide.
Si la plaque, alors modifiée par son contact avec le liquide, est à nouveau plongée puis retirée, l'angle à l'avancement lors de la deuxième immersion est différent de celui mesuré lors de la première. Par contre les valeurs des angle au retrait obtenues lors de la première et de la deuxième immersion sont identiques, si cette seconde immersion n'a introduit aucune modification supplément de la surface.
Pour maîtriser la troisième cause de l'hystérésis de l'angle de contact, (modification de la surface solide), il faut réaliser plusieurs cycles d'immersion-émersion successifs, et cela jusqu'à ce que les angles mesurés lors du $n^{ième}$, et $(n - 1)^{ième}$ cycle soient identiques.
La différence entre l'angle à l'avancement et l'angle au retrait lors du $n^{ième}$ cycle est alors uniquement due à la rugosité et à la non-homogénéité de la surface modifiée.

6.5. CONCLUSION ET EXEMPLE D'UTILISATION

Ces modèles extrêmement simples nous ont permis de comprendre par quels processus, la non-homogénéité et la rugosité des surfaces solides engendrent l'hystérésis de l'angle de contact. Les résultats auxquels nous sommes parvenus nous permettent d'interpréter nombre de résultats expérimentaux, obtenus au cou d'études systématiques par exemple.
Considérons à nouveau le texte "Influence de la vapeur d'eau sur un film monomol culaire d'acide stéarique", que constituent les pages 82 à 85 de ce texte. Il y était question du mouillage d'un film monomoléculaire (1) d'acide stéarique par de l'eau distillée. Le graphique de la page 84 montrait l'évolution dans le tem de l'angle de contact à l'avancement et de l'angle de contact au retrait, alors que les échantillons étaient stockés dans des ambiances plus ou moins riches en vapeur d'eau. Nous avions alors été surpris de constater de très grandes fluctu tions de l'angle de contact au retrait, alors que l'angle de contact à l'avance conservait une valeur constante. Il est clair maintenant que la surface était recouverte sur sa plus grande partie par une couche d'acide gras qui imposait l'angle à l'avancement, alors que l'angle au retrait était imposé par les îlots de surface non recouverte par le film. La diminution de l'angle de contact au retrait signifie donc qu'il y a modification (adsorption) de la surface non recouverte par le film, et d'elle seule. La conclusion que nous avions avancée (fixation de molécules d'eau dans les pores du film d'acide gras), reste donc parfaitement acceptable.

---

(1) L'étalonnage montrait une quantité constante dans le temps, et légèrement supérieure à la monocouche.

PARTIE APPLICATION DES PARTIES PRECEDENTES A L'ETUDE DE L'ADHESION SOLIDE – LIQUIDE

7. 1. INTRODUCTION

L'expérience suivante nous aidera à mieux comprendre le but de ce chapitre.
On dispose d'une surface solide "idéale" horizontale, située dans le vide. Sa tension superficielle est γ_{so}. Une goutte de liquide noté ('), de tension superficielle $\gamma_{L'V'}$, est introduite dans l'enceinte, et placée sur la surface.
La goutte se vaporise partiellement, afin que s'établisse, en chaque point de l'enceinte, la pression de vapeur saturante p', correspondant à l'équilibre.
La relation (1. 55) nous apprend que dans le cas d'une goutte (r >o), la pression de vapeur saturante p' est supérieure à celle (p'_o) correspondant à une surface liquide plane. La présence dans l'enceinte de la vapeur du liquide entraine l'apparition d'un phénomène d'adsorption, sur la surface du solide qui n'est pas en contact avec la goutte.
La présence de molécules de la vapeur, adsorbées à la surface du solide, diminue sa tension superficielle d'une valeur $\Pi e'$. La relation (3. 12) établie au paragraphe 3. 7 s'écrit maintenant :

$$\gamma_{so} - \gamma_{SV'} = \Pi' e \qquad (7.\ 1)$$

Il n'est peut-être pas très correct de parler "d'adsorption" dans le cas qui nous intéresse. Il serait plus exact de parler de "condensation" (1) (en effet, la pression de vapeur p' dans l'enceinte est supérieure à la pression de vapeur saturante p'_o correspondant à une surface plane) ; nous continuerons cependant à utiliser Πe pour représenter la différence $\gamma_{so} - \gamma_{SV'}$.
Lorsque le système a atteint son équilibre, l'angle de contact θ' de la goutte du composé (') sur le solide, doit vérifier l'équation de YOUNG :

$$\gamma_{SV'} - \gamma_{SL'} = \gamma_{L'V'} \cos\theta' \qquad (7.\ 2)$$

ou encore en tenant compte de (7. 1) :

$$\gamma_{so} - \Pi' e - \gamma_{SL'} = \gamma_{L'V'} \cos\theta' \qquad (7.\ 3)$$

En général la tension superficielle $\gamma_{L'V'}$ est connue, et l'angle de contact θ' peut être mesuré.
Par contre γ_{so}, $\Pi' e$ et $\gamma_{S'L}$ sont en général inconnus et ne peuvent pas être mesurés.
Nous disposons donc d'une seule équation, (7. 3), pour trois inconnues (γ_{so}, $\Pi' e$ et $\gamma_{S'L}$).

Refaire la manipulation avec un deuxième liquide, noté (") conduirait à :

---

(1) Le terme "condensation" n'est également pas très heureux. Comme nous le fait remarquer R. DEFAY {7. 6} une véritable condensation sur le solide devrait être précédé d'une nucléation de lentilles liquides.

$$\gamma_{SO} - \Pi''e - \gamma_{SL''} = \gamma_{L''} V'' \cos\theta'' \qquad (7.\ 4)$$

Nous aurions alors une équation supplémentaire (7. 4) mais deux inconnues supplémentaires: $\Pi''e$ et $\gamma_{SL''}$.

ON PEUT DONC PENSER QUE LA MESURE DE L'ANGLE DE CONTACT D'UN LIQUIDE QUELCONQUE EN EQUILIBRE SUR UNE SURFACE SOLIDE "IDEALE" NE CARACTERISE QUE LE COUPLE SOLIDE-LIQUIDE ETUDIE, ET QU'ELLE NE PEUT FOURNIR AUCUNE INDICATION CONCERNANT LE COMPORTEMENT D'UN AUTRE LIQUIDE SUR LA MEME SURFACE SOLIDE.

Or, il est vérifié que, si on mesure l'angle de contact θ de différents liquides sur un même solide réel et si on porte sur un graphique $\cos\theta$ en fonction de γ, les points expérimentaux obtenus sont toujours rassemblés sur une même courbe. (voir par exemple la figure 7. 1).
Cela doit signifier que les grandeurs intervenant dans l'équation (7. 3) :

$$\gamma_{SO} - \Pi'e - \gamma_{SL'} = \gamma_{L'V'} \cos\theta'$$

ne doivent pas être indépendantes mais être reliées par d'autres relations.
Ce sont ces relations que nous nous proposons de rechercher, par l'interprétation de courbes expérimentales du type $\cos\theta = f(\gamma)$.
Bien entendu, le choix des résultats expérimentaux à analyser est extrêmement important et nous essayerons de déterminer quels critères doivent présenter ces résultats. (voir paragraphe 7. 3).
Auparavant, et parce que cela sera utile par la suite, nous allons essayer de nous fixer les idées en ce qui concerne les différents ordres de grandeurs de la quantité Πe, suivant les couples solide-liquide utilisés.

7. 2. IMPORTANCE DU TERME Πe DANS DIFFERENTS CAS

- FOWKES {7. 1} dit, et nous admettons: "les matériaux de haute énergie superficielle ne peuvent pas s'adsorber sur des matériaux de basse énergie de façon à diminer la tension superficielle de ces derniers".
Donc, sur un solide donné, les liquides de haute énergie de surface, donc de tension superficielle élevée, ne s'adsorbent pas et Πe doit alors être nul.

- Par contre et sur le même solide, les liquides de basse tension superficielle sont susceptibles de s'adsorber et de former un film plus ou moins dense, lequel entraine l'abaissement de la tension superficielle.

- Cet abaissement Πe sera le plus important pour les liquides de tensions superficielles les plus faibles ; en effet : ces derniers sont ceux dont la pression de vapeur saturante est la plus grande (cf. paragraphe 1. 4, ou tableaux 7. 1 et 7. et c'est donc pour ces derniers que la quantité de vapeur adsorbée est la plus grande. Ainsi, pour deux liquides ayant des affinités voisines vis à vis de la surface du solide (deux alcanes par exemple), celui de tension superficielle la plus faible est celui qui doit produire la pression d'étalement de film Πe la plus importante.

- On passe du cas de non-mouillage (θ fini) au cas du mouillage complet, ($\theta = 0$) lorsque l'attraction des molécules du liquide par le solide devient plus grande que l'attraction des molécules du liquide entre elles (cf. paragraphe 4.1) Il est logique de penser que lorsque l'on prend des liquides de tension superficielle de plus en plus faible et que l'on s'approche de cette transition, l'attraction des molécules de la vapeur saturante du liquide, par le solide, devient suffisemment importante pour qu'il se forme une couche dense de molécules adsorbées, laquelle présenterait une pression d'étalement de film Πe non négligeable.

7. 3. CRITERES AUXQUELS DOIVENT SATISFAIRE LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous recherchons donc des résultats expérimentaux concernant les angles de contact de différents liquides sur un même solide.
Les critères qui vont déterminer notre choix sont les suivants :

1°)- Afin d'avoir une vue d'ensemble du phénomène, le solide utilisé doit posséder une tension de surface telle que, dans la gamme des liquides utilisés, les vapeurs présentent le phénomène d'adsorption pour certains et ne le présentent pas pour d'autres. Etant donné que la tension superficielle moyenne des solides est beaucoup plus élevée que la tension superficielle moyenne des liquides, les conclusions du paragraphe 7.2 nous amènent à **choisir un solide de faible tension de surface**

2°)- L'angle de contact mesuré doit correspondre réellement à l'angle de contact théorique intervenant dans l'équation de YOUNG. Cela nécessite la maîtrise du phénomène d'hystérésis. Etant donné que le solide doit être de tension superficielle très faible, il est possible que la non-homogénéité de la surface du solide se traduise par des taches de tension plus élevée. Dans ce cas nos conclusions du paragraphe 6. 2 (3° modèle) nous permettent de dire que c'est l'angle à l'avancement qu'il faut mesurer. Il est souhaitable d'autre part que l'état de surface du solide soit excellent, de façon à ce que l'hystérésis introduite par ce paramètre soit négligeable.

3°)- Les liquides utilisés doivent être nombreux et variés du point de vue de leur composition chimique

4°)- Les résultats expérimentaux doivent être précis et fiables.

Ces différents critères nous ont amenés à choisir les résultats expérimentaux relatifs au comportement de différents liquides sur la polytétrafluoréthylène (PTFE), cités par FOX et ZISMAN {7. 2} . En effet :

1°) Le PTFE est un solide de tension superficielle très faible.

2°) Le PTFE est un solide sur lequel il est possible d'obtenir de très bons états de surface. Il a été vérifié par FOX et ZISMAN {7. 2} que la rugosité de leurs échantillons n'était pas un paramètre de l'hystérésis de l'angle de contact.
D'autre part et pour des raisons expérimentales, l'angle de contact mesuré était dans tous les cas l'angle à l'avancement ; (c'était le plus reproductible).

3°) La liste des liquides utilisés par ces auteurs est imposante ; de plus ces liquides sont choisis dans des familles chimiques très différentes.

4°) Les conditions expérimentales sont telles que l'on peut avoir une confiance totale en ces résultats. De plus, d'autres auteurs {7.5} ont utilisé le PTFE, et leurs résultats sont en parfaite concordance avec ceux de FOX et ZISMAN {7. 2} .

7. 4. PRESENTATION DES RESULTATS DE FOX ET ZISMAN

Les résultats des angles de contact à l'avancement de différents liquides sur le PTFE, dûs à FOX et ZISMAN {7. 2}, sont reproduits dans les tableaux 7. 1 et 7. 2.
Du point de vue expérimental, les auteurs apportent énormément de soin en ce qui concerne :

- la préparation de l'état de surface du PTFE
- le nettoyage du PTFE
- la purification extrêmement poussée des liquides
- la détermination de la tension superficielle des liquides
- la mesure de l'angle de contact.

TABLE I

Surface Energy Relations of Four Homologous Series of Liquids and Polytetrafluoroethylene at 20°C.

Compound	Source of cpd.	γ_{LV}	Ref. γ_{LV}	θ	$\gamma_{LV}\cos\theta$	W_A	W_c	$W_A - W_c$	σ
		dynes/cm.		deg.	dynes/cm.	ergs/cm.²	ergs/cm.²	ergs/cm.²	
n-Alkanes									
Hexadecane	a	27.6	(19)	46	19.2	46.8	55.2	− 8.4	0.85
Tetradecane	a	26.7	(19)	44	19.2	45.9	53.4	− 7.5	0.86
Dodecane	a	25.4	(22)	42	18.9	44.3	50.8	− 6.5	0.87
Undecane	a	24.7	(22)	39	19.2	43.9	49.4	− 5.5	0.89
Decane	a	23.9	(22)	35	19.6	43.5	47.8	− 4.3	0.91
Nonane	b	22.9	(22)	32	19.4	42.3	45.8	− 3.5	0.92
Octane	a	21.8	(22)	26	19.6	41.4	43.6	− 2.2	0.95
Heptane	a	20.3	(22)	21	19.1	37.4	40.6	− 1.2	0.97
Hexane	a	18.4	(19)	12	18.0	36.4	36.8	− 0.4	0.99
Pentane	a	16.0	(22)	Spreads	—	>32.0	32.0	> 0.0	1.0
Di(*n*-alkyl)ethers									
Octyl	c	27.7	(20)	49	18.2	45.9	55.4	− 9.5	0.83
Heptyl	f	27.0	(20)	47	18.4	45.4	54.0	− 8.6	0.84
Amyl	a	24.9	(20)	40	19.1	44.0	49.8	− 5.4	0.88
Butyl	a	22.8	(20)	31	19.5	42.3	45.6	− 3.3	0.93
Propyl	a	20.5	(20)	10	19.4	39.9	41.0	− 1.1	0.97
Isopropyl	a	17.8	(20)	Spreads	—	>35.6	35.6	> 0.0	1.0
n-Alkylbenzenes									
Hexyl	d	30.0	(25)	52	18.5	48.5	60.0	−10.5	0.81
Butyl	e	29.2	(25)	49	19.2	48.4	58.4	−10.0	0.83
Propyl	c	29.0	(25)	49	19.0	48.0	58.0	−10.0	0.83
Ethyl	e	29.0	(25)	48	19.4	48.4	58.0	− 9.6	0.84
Methyl	e	28.5	(24)	43	20.9	49.4	57.0	− 7.6	0.87
Benzene	c	28.9	(24)	46	20.1	49.0	57.8	− 8.8	0.85
Linear polymethylsiloxanes									
Hept. decamer	(13)	19.9	(13)	30	17.2	37.1	39.8	− 2.7	0.93
Dodecamer	(13)	19.6	(13)	29	17.2	36.8	39.2	− 2.4	0.94
Nonamer	(13)	19.2	(13)	26	17.3	36.5	38.4	− 1.9	0.95
Heptamer	(13)	18.6	(13)	24	17.0	35.6	37.2	− 1.6	0.96
Hexamer	(13)	18.5	(13)	19	17.5	36.0	36.9	− 0.9	0.97
Pentamer	(13)	18.1	(13)	15	17.5	35.6	36.2	− 0.6	0.98
Tetramer	(13)	17.6	(13)	8	17.4	35.0	35.2	− 0.2	0.99
Trimer	(13)	17.0	(13)	Spreads	—	>34.0	34.0	> 0.0	1.0

[a] Eastman "white label" grade.

[b] Kaiser Wilhelm Institut ("Reinst" grade).

[c] American Petroleum Institute Spectrographic Standards (National Bureau of Standards).

[d] NDRC Preparation by Prof. Homer Adkins (University of Wisconsin).

[e] Connecticut Hard Rubber Company.

[f] Wallace and Tiernan Company.

TABLE II—*Surface Energy Relations of Some Miscellaneous Liquids and Polytetrafluoroethylene at 20°C.*

Compound	Source of cpd.	γ_{LV}	Ref. γ_{LV}	θ	$\gamma_{LV}\cos\theta$	W_A	W_c	$W_A - W_c$	σ
		dynes/cm.		*deg.*	*dynes/cm.*	*ergs/cm.²*	*ergs/cm.²*	*ergs/cm.²*	
Halogenated compounds									
Methylene iodide	a	50.8	(26)	88	0.8	51.6	101.6	— 50.0	0.52
sym-Tetrabromoethane	c	49.7	(26)	79	9.5	59.2	97.4	— 40.2	0.60
Aroclor 1242 (trichlorodiphenyl)	i	45.3	(23)	81	7.1	52.4	90.6	— 38.2	0.58
α-Bromonaphthalene	e	44.6	(26)	73	13.0	57.6	89.2	— 31.6	0.65
Aroclor 1248 (tetrachlorodiphenyl)	i	44.2	(23)	78	9.2	53.4	88.4	— 35.0	0.60
Hexachloropropylene	j	38.1	(23)	65	16.1	54.2	75.2	— 22.0	0.71
Perchlorocyclopentadiene	d	37.5	(23)	67	14.7	52.2	75.0	— 22.8	0.70
sym-Tetrachloroethane	b	36.3	(26)	56	20.3	56.6	72.6	— 16.0	0.78
Hexachlorobutadiene	f	36.0	(23)	60	18.0	54.0	72.0	— 18.0	0.75
Tetrachloroethylene	e	31.7	(26)	49	20.8	52.5	63.4	— 10.9	0.83
Carbon tetrachloride	e	26.8	(26)	36	21.7	48.5	53.6	— 5.1	0.91
Polymonochlorotrifluoroethylene (86.9 cs. at 100°F.)	j	25.1	(23)	Spreads	—	>50.2	50.2	> 0.0	1.0
Perfluorinated aliphatic hydrocarbon	m	24.6	(23)	<5	24.5	>49.1	49.2	(*ca.*) 0.0	>0.99
Perfluorotributylamine	g	16.2	(23)	Spreads	—	>32.4	32.4	> 0.0	1.0
Perfluorodibutylether	g	12.8	(23)	Spreads		>25.6	25.6	> 0.0	1.0
Esters									
Tricresyl phosphate	i	40.9	(23)	75	10.6	51.5	81.8	— 30.3	0.63
Dibenzyl phenylmalonate	d	37.7	(23)	67	14.9	52.6	75.4	— 22.8	0.70
Di-(2-ethylhexyl)phthalate	d	31.2	(23)	63	14.2	45.4	62.4	— 17.0	0.73
Di-(2-ethylhexyl)sebacate	d	31.1	(23)	62	14.6	45.7	62.2	— 16.5	0.74
Pentaerythritol tetracaproate	l	30.4	(23)	64	13.3	43.7	60.8	— 17.1	0.72
1,6-Hexamethylene glycol di-2-ethylhexanoate	d	30.2	(23)	63	13.7	43.9	60.4	— 16.5	0.73
Di-(2-ethylhexyl)adipate	d	30.2	(23)	61	14.6	44.8	60.4	— 15.6	0.74
Tri-(2-ethylhexyl)tricarballylate	d	29.6	(23)	61	14.4	44.0	59.2	— 15.2	0.74
Miscellaneous liquids									
Mercury		485.	(1)	150	−420	65.0	970	−905	0.07
Water	—	72.8	(1)	108	— 22.5	50.3	145.6	— 95.3	0.35
Glycerol	f	63.4	(26)	100	— 11.0	52.4	126.8	— 74.4	0.41
Formamide	a	58.2	(26)	92	— 2.0	52.6	116.4	— 60.2	0.49
Ethylene glycol	a	47.7	(26)	90	0.0	47.7	95.4	— 47.7	0.50
tert-Butyl naphthalene	k	33.7	(23)	65	14.3	48.0	67.4	— 19.4	0.71
Carbon disulfide	e	31.4	(26)	62	14.8	46.2	62.8	— 16.6	0.74
n-Heptylic acid	e	28.3	(26)	49	18.6	47.1	56.6	— 9.5	0.83
Polymethylphenylsiloxane (102 cs.)	h	26.1	(13)	55	15.0	41.1	52.2	— 11.1	0.79
Polymethylphenylsiloxane (dimer)	h	29.0	(23)	50	18.6	47.6	58.0	— 10.4	0.82
Polyethylsiloxane	h	23.3	(13)	43	17.0	40.3	46.6	— 6.3	0.87
Linear polymethylsiloxane (35 cs.)	h	19.9	(13)	38	15.7	35.6	39.8	— 4.2	0.89
Triptane	e	18.9	(24)	<5	—	>37.7	37.8	(*ca.*) 0.0	>0.99

[a] Eastman "white label" grade.
[b] Eastman "technical" grade.
[c] Eastman "practical" grade.
[d] Preparation of this laboratory.
[e] Commercial c.p. grade.
[f] U.S.P. grade.
[g] Minnesota Mining and Mfg. Co.
[h] Dow Corning Corp.
[i] Monsanto Chemical Company.
[j] Hooker Electrochemical Company.
[k] Sharples Chemicals Company.
[l] Hercules Powder Company.
[m] E. I. DuPont de Nemours & Company. (FCD-331, 49.0 cs. at 100°F.)

TABLEAU 7.2

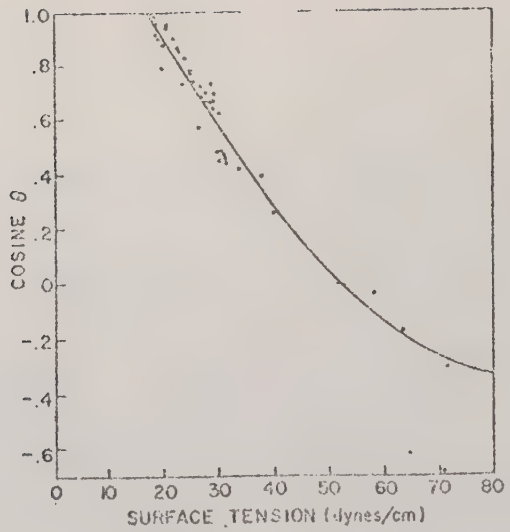


Fig. 30. The wettability of polytetrafluoroethylene [data of Fox and Zisman (61)].

FIGURE 7.1 $\quad \cos\theta = f(\gamma_{LV})$

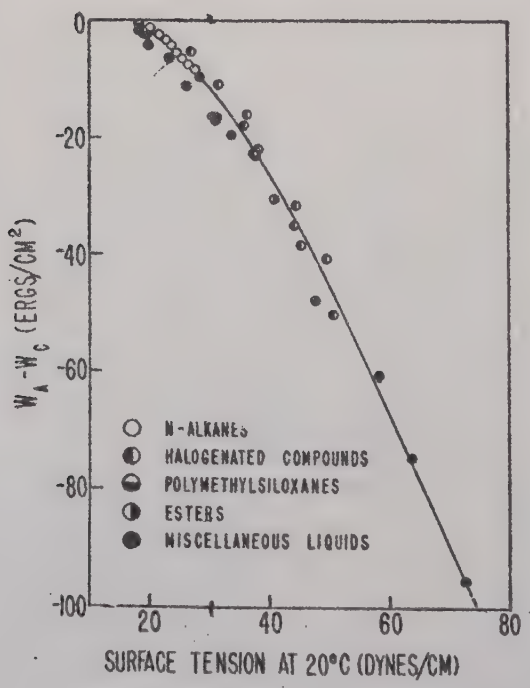


FIG. 6. Spreading coefficient *vs.* surface tension of various fluids on polytetrafluoroethylene.

FIGURE 7.2 $\quad W_A - W_C = \gamma(\cos\theta - 1) = f(\gamma_L$

Chaque résultat est une moyenne de 12 mesures faites sur des échantillons différents et à des dates différentes. L'écart type moyen entre ces douze mesures est de ± 1°.
Enfin, et pour de nombreux liquides FOX et ZISMAN ont vérifié que les mesures faites à l'air, et dans une enceinte à la pression de vapeur saturante du liquide, conduisaient à des résultats identiques.
Sur les tableaux 7. 1 et 7. 2, et pour chaque liquide, les valeurs mesurées de γ_{LV} et θ permettent le calcul des différentes quantités :

$$\gamma_{LV} \cos \theta \qquad (7.\ 4)$$

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \qquad (7.\ 5)$$

$$W_C = 2\ \gamma_{LV} \qquad (7.\ 6)$$

$$W_A - W_C = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \qquad (7.\ 7)$$

et

$$\sigma = \frac{1 + \cos \theta}{2} \qquad (7.\ 8)$$

En ce qui concerne les quatre premières,
nous les identifions respectivement avec nos notations à τ, W_A, W_C et S.

La dernière quantité, c'est à dire σ, correspondrait, d'après une théorie due à DOSS et RAO {7. 3} , à la fraction de la surface recouverte par des molécules adsorbées. Selon notre théorie (cf. paragraphe 6. 2), et dans le cas d'une surface de basse tension de surface, θ_E ne peut être relié à la fraction α de la surface constituée par des zones de tension de surface plus élevée. Nous n'accorderons aucune importance à la dernière colonne des tableaux. D'ailleurs, dans leurs conclusions FOX et ZISMAN {7.2} considèrent que les valeurs obtenues pour σ sont inacceptables.

7. 5. REPRESENTATION GRAPHIQUE ET ANALYSE DE CES RESULTATS

L'analyse des tableaux 7. 1 et 7. 2, montre que tous les liquides utilisés ont une tension de surface comprise entre 12,8 et 72,8 dynes/cm, à l'exception du mercure de γ_{LV} = 485 dynes/cm. Ceci est tout simplement dû au fait que, parmi les corps liquides à la température de 20°C, c'est le mercure qui possède la plus grande tension superficielle (485 dynes/cm). Cette valeur est bien supérieure à celle relative à l'eau distillée (72,8 dynes/cm), laquelle constitue pourtant la valeur immédiatement inférieure. Les valeurs correspondant au mouillage par le mercure prennent ainsi un intérêt exceptionnel pour valider telle ou telle théorie. Nous ne ferons pas figurer sur les graphes les résultats correspondant au mercure, afin que les points expérimentaux ne se trouvent pas tous regroupés dans une zone extrêmement étroite. Toutefois, lors de l'interprétation de ces graphes nous imaginerons la position des points correspondant au mercure et définis par les valeurs suivantes, tirées du tableau 7. 2 :

γ_{LV} = 485 dynes/cm

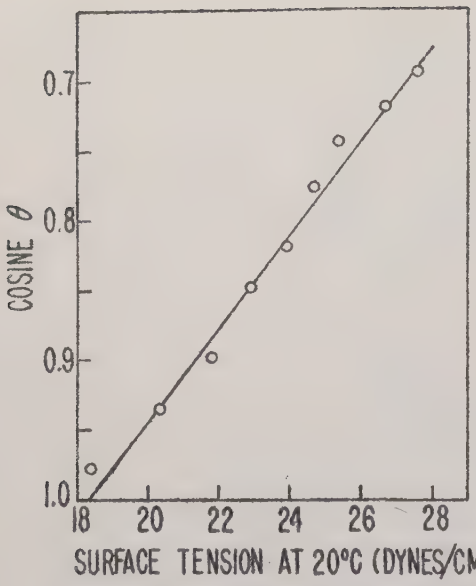
θ = 150°

$\gamma_{LV} \cos \theta$ = -420 dynes/cm

W_A = 65 erg/cm^2

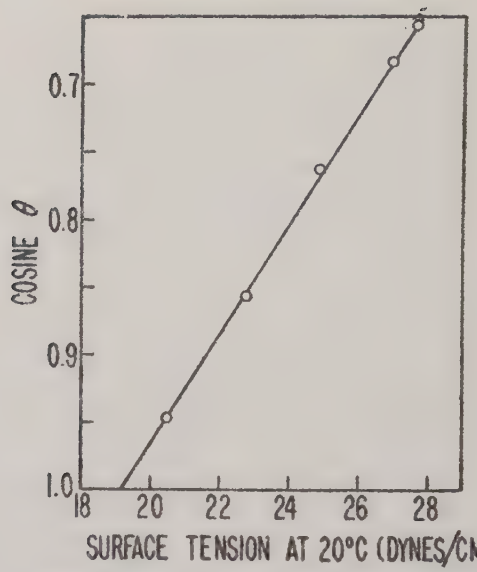
W_C = 970 erg/cm^2

$W_A - W_C$ = -905 erg/cm^2



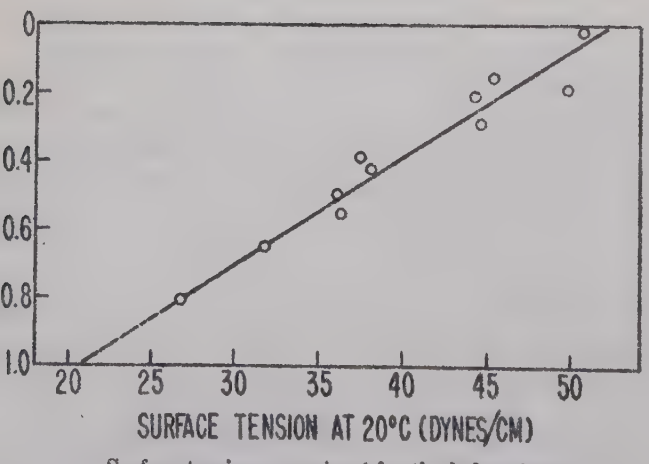
Surface tension *vs.* cosine θ for the *n*-alkanes.

FIGURE 7.3



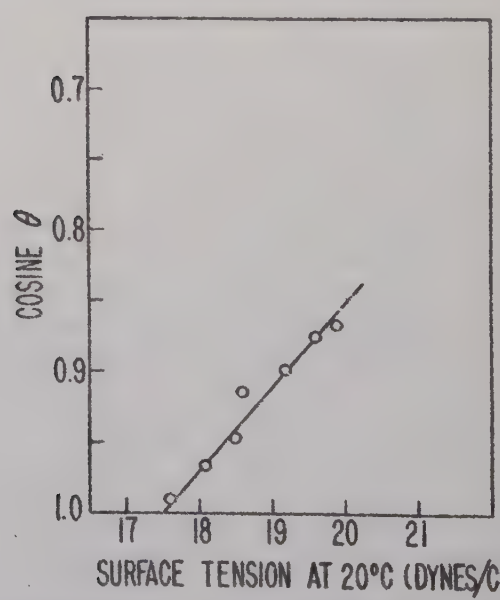
Surface tension *vs.* cosine θ for the di(*n*-alkyl)ethers.

FIGURE 7.4



Surface tension *vs.* cosine θ for the halocarbons.

FIGURE 7.5



Surface tension *vs.* cosine θ for the linear polymethyls

FIGURE 7.6

Les tracés des courbes $\cos \theta = f (\gamma_{LV})$ et $W_A - W_C = f (\gamma_{LV})$ figurent dans la plupart des ouvrages traitant des problèmes d'angles de contact. Ils sont reproduits aux figures 7. 1 et 7. 2.
Comme nous l'avions dit au paragraphe 7. 1, dans chacune des deux représentations les points expérimentaux se trouvent rassemblés sur une courbe.

— La courbe $\cos \theta = f (\gamma)$ se confond avec une droite pour des valeurs de γ inférieures à 40 dynes/cm et s'en éloigne par la suite. L'écart devient particulièrement important pour les tensions de surface élevées (cf. le point correspondant au mercure). Pour les faibles tensions, les points expérimentaux ne sont, en fait, pas regroupés sur une seule droite mais sur différentes droites voisines. Chacune d'entre elles correspond à une famille chimique bien précise, (figures 7. 3 à 7. 6) et coupe la droite $\cos \theta = 1$ en un point correspondant à une valeur de la tension superficielle γ comprise entre 17,5 et 20,5 dynes/cm. ZISMAN {7. 4} appelle tension critique de mouillage, γ_c, la valeur de la tension superficielle correspondant à l'intersection avec la droite $\cos \theta = 1$, de la droite moyenne avec laquelle la courbe de la figure 7. 1 est confondue.

BIEN QUE LA TENSION DE SURFACE CRITIQUE, γ_c, NE SOIT PAS UNE QUANTITE CARACTERISTIQUE DU SOLIDE ELLE PERMET DE PREVOIR DANS LA PLUPART DES CAS (lorsque γ_{LV} n'est pas voisin de γ_c), SI UN LIQUIDE DE TENSION SUPERFICIELLE γ_{LV} CONNUE, VA S'ETALER SUR LE SOLIDE (lorsque $\gamma_{LV} < \gamma_c$) OU PRESENTER, AU CONTRAIRE, UN ANGLE DE CONTACT FINI (lorsque $\gamma_{LV} > \gamma_c$).

Cette notion s'est révélée précieuse dans l'analyse des phénomènes de mouillage.

—La courbe $W_A - W_c = f (\gamma_{LV})$ coupe la droite $S = W_A - W_c = 0$ au point correspondant à la valeur $\gamma = \gamma_c$ (résultat logique compte tenu de la définition de S).

Cette courbe comprend une partie linéaire correspondant à des valeurs de la tension de surface supérieures à 40 dynes/cm (voir figure 7. 2).
La droite, sur laquelle se trouvent les points de tension superficielle supérieurs à 40 dynes/cm, possède une pente égale à - 2, et coupe l'axe des abscisses ($W_A - W_c = 0$) en un point dont l'abscisse est supérieure à γ_c. Nous appellerons γ_o l'abscisse de ce point.
L'équation de cette droite est telle que :

$$W_A - W_c = - 2 (\gamma - \gamma_o) \qquad (7. 9)$$

Dans le cas du PTFE $\gamma_o = 27$ dynes/cm.

Le point expérimental correspondant au mercure ($\gamma_{LV} = 485$ dynes/cm , $W_A - W_c = 905$ erg/cm^2) est très voisin de la droite d'équation (7. 9). En effet, le point de cette droite dont l'abscisse est égale à 485 dynes/cm, possède une ordonnée égale à - 2 (485 - 27) soit - 916 ergs/cm^2.

D'après (7. 7) $W_A - W_c = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1)$
Combinons (7. 7) et (7. 9) :

$$\gamma (\cos \theta - 1) = - 2 (\gamma - \gamma_o) \qquad (7. 10)$$

ou encore :

$$\cos \theta = \frac{2\gamma_o - \gamma}{\gamma} \qquad (7. 11)$$

Tous les points expérimentaux correspondant à des liquides de tension superficielle supérieure à 40 dynes/cm vérifient donc la relation (7. 11) qui est l'équation d'une hyperbole, dans la représentation graphique cos θ= f (γ) (figure 7.1).

LA COURBE cos θ = f (γ) EST DONC CONSTITUEE DE DEUX PARTIES DISTINCTES :
- LES POINTS ASSOCIES A DES ABSCISSES INFERIEURES A 40 DYNES/CM SONT REGROUPES SUR UN RESEAU DE DROITES VOISINES, CHACUNE D'ENTRE ELLES CORRESPONDANT A UNE FAMILLE CHIMIQUE DETERMINEE.
- LES POINTS CORRESPONDANT A DES ABSCISSES SUPERIEURES A 40 DYNES/CM SONT REGROUPES SUR UNE SEULE COURBE QUI EST UNE HYPERBOLE D'EQUATION:

$$\cos \theta = \frac{2 \gamma_o - \gamma}{\gamma}$$

7. 6. INTERPRETATION DE ZISMAN {7. 2} ET {7. 4}

Pour tous les liquides testés, l'angle de contact mesuré dans une atmosphère illimitée était le même que celui mesuré dans une enceinte contenant la vapeur saturante du liquide.
Zisman se base sur ce fait pour affirmer que la pression de film adsorbé est négligeable quelque soit le liquide utilisé sur une surface en PTFE.
Il considére alors comme une loi physique le fait que l'angle de contact des liquides de tension superficielle faible vérifie la relation :

$$\cos \theta = a - b \gamma_{LV} \qquad (7. 12)$$

dont la représentation graphique est la partie linéaire de la courbe représentée à la figure 7. 1.
Cette conception l'amène à exprimer γ_{SL} en fonction de γ_{So} et γ_{LV} par l'une ou l'autre des deux relations suivantes :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{So} - \gamma_{LV} (a - b \gamma_{LV}) \qquad (7. 13)$$

$$\gamma_{SL} = \gamma_{So} - \gamma_{LV} (1 + b\gamma_c) + b \gamma_{LV}^2 \qquad (7. 14)$$

(7. 13) et (7.14) sont à la base des théories existantes concernant l'adhésion solide-liquide. Précisons dès maintenant que l'auteur considère comme étant inéxactes les relations (7.13) et (7.14)
De plus ZISMAN est conduit à expliquer pourquoi les liquides de tension superficielle élevée ne présentent pas des angles de contact vérifiant la relation (7. 12) :
"Si pour certains liquides, cette loi n'est pas vérifiée, cela résulte de la formation de faibles liaisons hydrogène entre les molècules du liquide et celle de la surface solide ; cela est le plus vraisemblable dans le cas des liquides de haute tension de surface qui sont toujours des liquides à liaison hydrogène".

7. 7. CRITIQUE DE LA THEORIE DE ZISMAN

Bien entendu cette dernière explication n'est pas satisfaisante, car il existe des liquides de tension superficielle élevée, dont les molécules sont exemptes d'atomes d'hydrogène et dont l'angle de contact sur le PTFE ne vérifie pas la relation (7. 12). D'ailleurs et de plus, ZISMAN n'explique pas pourquoi l'angle de contact des liquides de tension élevée vérifie une loi du type

$$\cos \theta = \frac{- \gamma + A}{\gamma}$$

dans laquelle A est une constante.
D'autre part, le raisonnement de ZISMAN est fondé sur l'analyse comparée des manipulations effectuées soit en atmosphère illimitée soit dans une enceinte fermée.
L'analyse de ces mêmes manipulations nous conduit à une conclusion différente :

Soit le système constitué par une goutte d'un liquide donné en contact avec une surface horizontale de PTFE.
Lorsque ce système se trouve dans une atmosphère illimitée, il y a une diminution continue de la pression partielle du liquide au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la goutte ; ce phénomène est régi par les lois de la diffusion. Notons que le phénomène de vaporisation impose à la couche de vapeur située au voisinage immédiat de la goutte une pression de la vapeur du liquide correspondant à la pression de vapeur saturante. Cette couche de vapeur engendrera sur la surface du solide et seulement au proche voisinage de la goutte, un film identique à celui se trouvant sur tout le solide si le système se trouvait dans une enceinte fermée.
Chacun des deux systèmes doit être à tout moment en équilibre mécanique et doit par conséquent vérifier la relation de YOUNG

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \qquad (4.\ 1)$$

Notons toutefois que si la tension superficielle d'un solide n'est pas uniforme sur toute sa surface (parce que l'adsorption y est différente par exemple), c'est la tension superficielle du solide à proximité immédiate de la goutte qui détermine le comportement du liquide sur le solide.

PAR CONSEQUENT ET QUELLE QUE SOIT LA PRESSION D'ETALEMENT DE FILM Πe, L'ANGLE DE CONTACT PRESENTE PAR UNE GOUTTE DONNEE SUR UN SOLIDE DONNE DOIT ETRE LE MEME DANS UNE ENCEINTE FERMEE ET DANS UNE ATMOSPHERE ILLIMITEE.

C'est ce que montrent en effet, les manipulations de FOX et ZISMAN {7. 2} .

7. 8. INTERPRETATION DE L'AUTEUR

Nous nous en tiendrons par conséquent à ce qui a été dit au paragraphe 7. 2, en ce qui concerne l'estimation du terme Πe.
De plus et étant donné le solide que nous avons choisi (cf. paragraphe 7. 3, 1° critère), on peut s'attendre à :

- une valeur nulle de Πe pour les liquides de tension superficielle la plus élevée.
- une valeur non nulle de Πe pour les liquides de tension superficielle la plus faible.
- une valeur de Πe de plus en plus grande pour des liquides de tension superficielle de plus en plus faible.

L'examen des graphiques (figure 7. 1 ou 7. 2) montre pour chacun d'entre eux une discontinuité dans le tracé correspondant à une abscisse de l'ordre de 40 dynes/cm.

NOTRE INTERPRETATION VA ETRE BASEE SUR LA SEULE HYPOTHESE :

$\Pi e = 0$ LORSQUE $\gamma_{LV} > 40$ DYNES/CM

1°) Nous avons pour des liquides correspondant à $\gamma_{LV} > 40$ dynes/cm :

- la relation exprimant la nullité de Πe
- l'équation de YOUNG
- la relation expérimentale traduisant l'équation de l'hyperbole dans la représentation $\cos \theta = f (\gamma_{LV})$.

$$\boxed{\gamma_{LV} > 40 \text{ dynes/cm}}$$

$$\begin{cases} \Pi e = 0 & (7.\ 15) \\ \gamma_{S^o} - \Pi e - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta & (4.\ 1) \\ \cos \theta = \dfrac{2\gamma_o - \gamma_{LV}}{\gamma_{LV}} & (7.\ 11) \end{cases}$$

L'élimination de Πe et θ conduit à la relation

$$\gamma_{SL} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} - 2\,\gamma_o \qquad (7.\ 16)$$

Le rapprochement de (7.16) avec (4. 15)

$$\gamma_{SL} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} - W_{Ao} \qquad (4.\ 15)$$

conduit à $\boxed{W_{Ao} = 2\,\gamma_o}$ (7. 17)

L'analyse de la courbe expérimentale correspondant aux liquides de tension superficielle supérieure à 40 dynes/cm nous conduit à la conclusion que le travail d'adhésion W_{Ao} de n'importe lequel de ces liquides, sur le solide est le même.

2°) Or nous avons vu au paragraphe 4. 10 que, contrairement à W_A, W_{Ao} qui représente l'affinité du liquide pour le solide <u>vierge</u>, n'est pas influencé par la présence éventuelle d'un film adsorbé sur le solide.
Il y a donc lieu d'extrapoler aux liquides de tension de surface faible, la relation que nous avons pu établir dans le cas des liquides de tension de surface élevée.
C'est à dire : $\boxed{W_{Ao} = 2\,\gamma_o \quad \forall \gamma}$ (7. 18)

3°) Essayons maintenant de déterminer l'équation théorique de la courbe complète

$$W_A - W_c = f (\gamma_{LV})$$

L'utilisation de 4.16 :

$$W_{Ao} - W_A = \Pi e \qquad (4.\ 16)$$

Conduit à :

$$W_A = 2\,\gamma_o - \Pi e \qquad (7.\ 19)$$

et en retranchant : $2\gamma_{LV} = W_c$ dans chacun des deux membres de l'équation (7. 19).

$$W_A - W_c = +2\gamma_o - 2\gamma_{LV} - \Pi e \quad \text{EST DONC} \tag{7. 20}$$

L'EQUATION GENERALE DE LA COURBE EXPERIMENTALE DANS LA REPRESENTATION

$$W_A - W_c = f(\gamma)$$

Sur la figure 7. 7, nous avons représenté la courbe expérimentale

$$W_A - W_c = f(\gamma)$$

(reproduction de la figure 7. 2), et la droite d'équation :

$$W_{Ao} - W_c = 2\gamma_o - 2\gamma \tag{7. 21}$$

avec laquelle la courbe est confondue lorsque γ_{LV} est supérieur à 40 dynes/cm.

La quantité Πe définie par :

$$\Pi e = W_{Ao} - W_A \tag{4. 16}$$

peut aussi s'écrire :

$$\Pi e = (W_{Ao} - W_c) - (W_A - W_c) \tag{7. 22}$$

Πe peut donc être mesuré sur la figure 7. 7, pour un liquide de tension superficielle quelconque γ_{LV} :

Sur une droite verticale d'abscisse γ_{LV}, Πe correspond à la distance entre la droite d'équation (7. 22) et la courbe expérimentale.

- L'examen de la courbe 7. 7 confirme :

  . Πe nul lorsque $\gamma_{LV} > 40$ dynes/cm
  . Πe non nul lorsque $\gamma_{LV} < 40$ dynes/cm

et montre :

- si $\gamma_{LV} < 40$ dynes/cm, Πe est de plus en plus important pour des liquides de tension superficielle de plus en plus faible.

Au point $\gamma_{LV} = \gamma_c$ (mouillage complet), Πe est maximum et vaut alors $2\gamma_o - 2\gamma_c$.

Pour deux composés de même tension superficielle faible, γ_{LV}, mais appartenant à des familles chimiques différentes, rien n'impose que l'abaissement Πe de la tension superficielle du solide due à l' adsorption de la vapeur de chacun des deux composés soit le même. On comprend maintenant la dispersion autour d'une courbe moyenne des points expérimentaux de tension superficielle faible et correspondant à des familles chimiques différentes.

L'examen, à l'aide de notre analyse, de la représentation graphique $W_A - W_c = f(\gamma$ conduit à des considérations concernant Πe. Ces dernières sont en parfait accord avec ce que nous avions pu penser auparavant. (paragraphe 7. 2 par exemple).

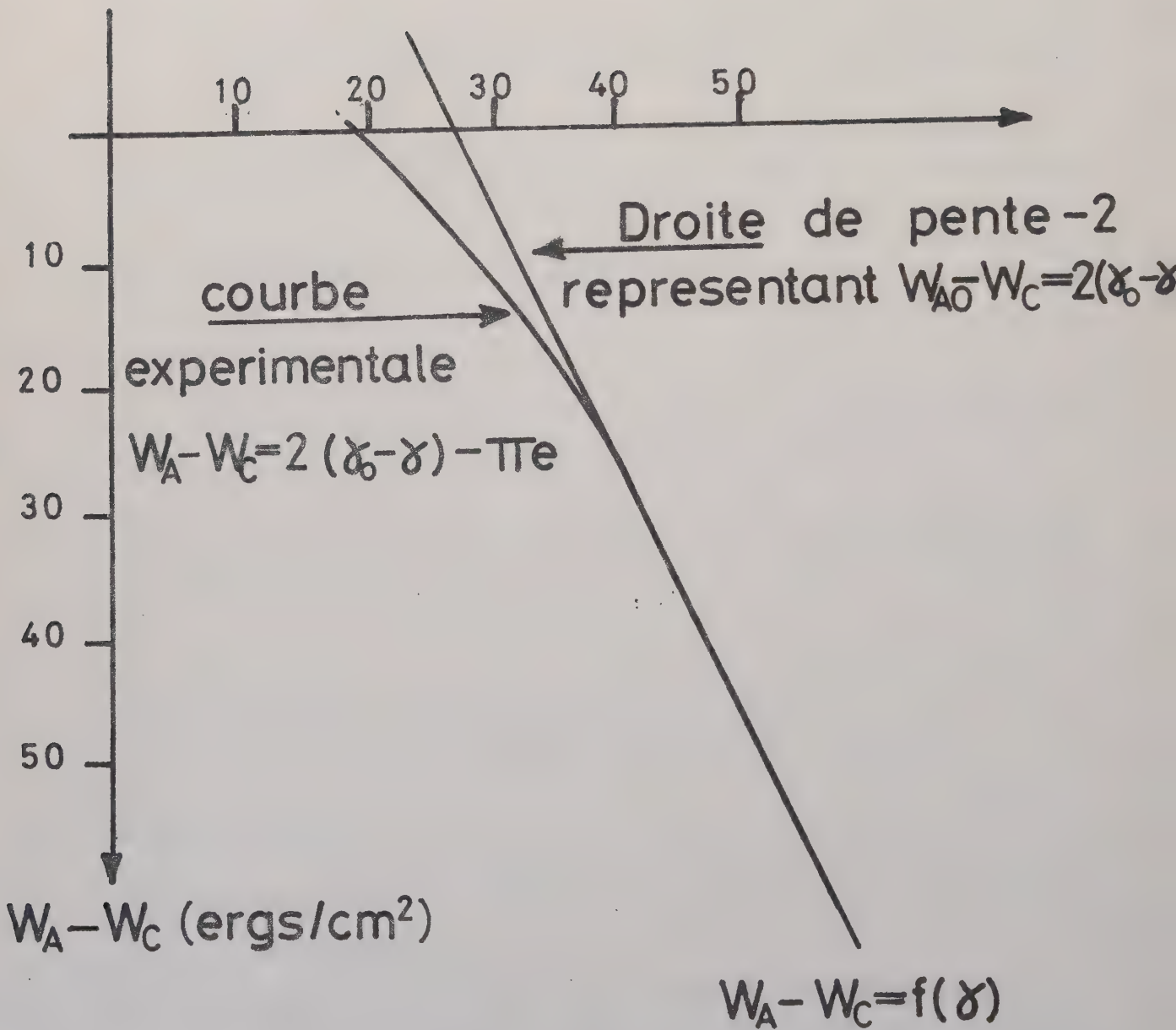

10
20
30
40
50
Droite de pente -2
representant $W_{AO}-W_C=2(\gamma_0-\gamma$
courbe
experimentale
$W_A-W_C=2(\gamma_0-\gamma)-\pi e$
10
20
30
40
50
W_A-W_C (ergs/cm^2)
$W_A-W_C=f(\gamma)$

FIGURE 7.7

Ceci nous porte à penser que l'extrapolation à tous les liquides de la relation

$$W_{Ao} = 2\,\gamma_o$$

était particulièrement judicieuse.

7. 9. CONCLUSIONS AUXQUELLES CONDUIT NOTRE INTERPRETATION

a) Expression de W_{Ao}

Nous avons montré, que le travail d'adhésion de n'importe quel liquide sur une surface VIERGE donnée était le même.
Sa valeur $2\,\gamma_o$ peut être mesurée expérimentalement.

Ce résultat est en évidente contradiction avec celui établi par ZISMAN {7. 6} et qui exprime W_{Ao} sous la forme d'une fonction parabolique de la tension de surface du liquide.
Notre résultat doit remettre en cause les théories actuelles concernant l'adhésion solide-liquide.

b) Expression de γ_{SL}

γ_{SL} n'a jusqu'à présent été établi que dans le cas des liquides de tension superficielle élevée.
La combinaison de la relation générale

$$W_{Ao} = 2\,\gamma_o \qquad (7.\ 18)$$

et de l'équation de YOUNG

$$\gamma_{So} - \Pi e - \gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta \qquad (4.\ 1)$$

permet en utilisant l'équation (4. 17) exprimant W_{Ao}

$$W_{Ao} = \gamma_{LV}\,(1 + \cos\theta) + \Pi e \qquad (4.\ 17)$$

de généraliser le résultat

$$\boxed{\gamma_{SV} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} - 2\,\gamma_o} \qquad (7.\ 23)$$

L'équation(7. 23)n'est pas symétrique vis à vis du liquide et du solide. Nous ne sommes pas surpris, car c'était en effet notre conclusion du paragraphe 4. 12. L'équation (7.23) remet en cause les extrapolations à l'interface solide-liquide des théories de FOWKES, et GOOD et GIRIFALCO, (établies dans les cas de l'interface de deux fluides non miscibles) (cf. paragraphes 1. 13 et 4. 12).

c) Mesure de Πe

Ayant obtenu le graphe expérimental de la figure 7. 7 il est possible de connaître immédiatement la pression d'étalement correspondant à un liquide quelconque.
Ce résultat est capital, car Πe constituait jusqu'ici une quantité expérimentale extrêmement difficile à obtenir : bien que les valeurs de Πe pour les liquides de faible tension de surface soient de l'ordre de 10 à 20 dynes/cm (valeurs tirées de la figure 7. 7), personne n'avait jusque là songé à contester la valeur négligeable de Πe pour tous les liquides sur le PTFE.
Nous pouvons dire : il y a une adsorption non négligeable de la vapeur des liquides de faible tension de surface.

- la valeur de la pression d'étalement Πe , correspondant à l'eau, est négligeable ou nulle.
  l'eau ne s'adsorbe pas ou peu sur le PTFE.

d) Expression de θ en fonction de γ_{LV} et Πe

cos θ peut en effet s'exprimer en fonction des seules variables γ_{LV} et Πe.
La combinaison de l'équation de YOUNG

$$\gamma_{So} - \Pi e - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \qquad (4.\ 1)$$

et de l'expression de γ_{SL}

$$\gamma_{SL} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} - 2\gamma_o \qquad (7.\ 23)$$

conduit à :

$$\cos \theta = \frac{2\gamma_o - \gamma_{LV} - \Pi e}{\gamma_{LV}} \qquad (7.\ 24)$$

(7. 24) est l'équation de la courbe expérimentale complète, cos θ = f (γ_{LV}); représentée à la figure 7. 1.

e) Signification de γ_o et de γ_c

La quantité γ_o est rigoureusement constante pour un solide donné. γ_o est donc une grandeur aussi utile que γ_{So} pour caractériser le solide.
Par contre γ_c dépend du solide mais aussi de la capacité de la vapeur du liquide à former un film adsorbé à la surface du solide.

Lorsque $\gamma_{LV} = \gamma_c$, l'affinité du liquide avec sa couche adsorbée est la même que celle qu'aurait le liquide de tension de surface γ_o vis à vis du solide vierge.

7. 10 EXTENSION DE LA THEORIE AUX AUTRES SOLIDES

Il est logique que le résultat que nous avons établi (W_{Ao} CONSTANT) soi valable pour d'autres solides que le PTFE.
En effet le PTFE a été choisi de manière arbitraire, et rien ne laisse penser que le PTFE soit un solide particulier.
Dans le cas de tous les solides de tension superficielle faible les courbes obtenues doivent être du même type et s'interpréter de la même manière.

Dans le cas des solides de tension superficielle élevée, les conclusions auxquelles nous avions abouti avec le PTFE doivent également rester valables. Cependant les courbes expérimentales correspondant à des mesures faites à l'air peuvent présenter certaines difficultés.
En effet, sur les solides de tension élevée l'eau doit produire une pression de film Πe non négligeable. Or, l'eau se trouvant à l'état de pression partielle dans toute atmosphère non dessèchée, la présence d'un film d'eau adsorbée sur le solide doit être sensible lors de la mesure de l'angle de contact de n'importe quel liquide sur ce solide. Il en serait de même pour tout autre liquide à l'état de pression partielle dans l'air.
Dans un tel cas l'angle de contact vérifierait :

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \frac{2\gamma_o - \gamma_{LV} - \Pi e - \Pi' e}{\gamma_{LV}} \qquad (7.\ 25)$$

expression dans laquelle Πe représente la pression de film due à la vapeur saturante du liquide, et $\Pi' e$ la pression de film due aux autres vapeurs que celle du liquide.

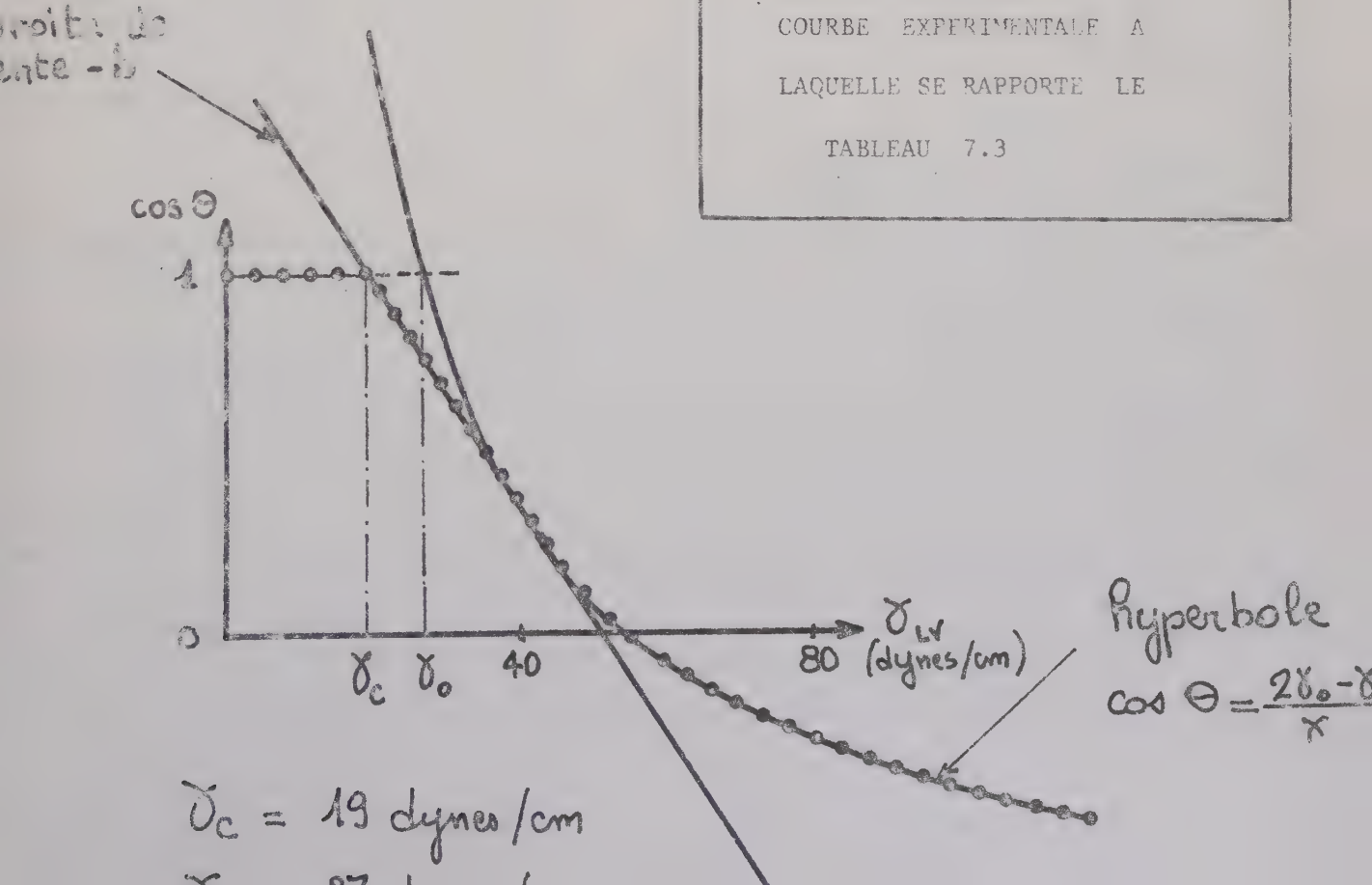
7. 11 CONCLUSION

Cette nouvelle interprétation qui se traduit par le résultat fondamental suivant :

" le travail d'adhésion de n'importe quel liquide sur un solide donné est constant"

doit amener à reconsidérer la plupart des phénomènes de mouillage, à la fois sur le plan expérimental et sur le plan des applications.
Le tableau 7. 3 fait apparaître très nettement les différences d'interprétation à partir des théories de ZISMAN et de l'auteur. Il souligne également les différences existant entre les conclusions auxquelles aboutissent ces théories.

COURBE EXPERIMENTALE A LAQUELLE SE RAPPORTE LE TABLEAU 7.3



	ZISMAN	CHAPPUIS
HYPOTHESE	$\Pi e = 0. \forall \gamma_{LV}$	$\Pi e = 0$ si $\gamma_{LV} > 40$ dynes/cm
PARTIE DE LA COURBE UTILISEE POUR ELABORER LA THEORIE	$\gamma_{LV} < 40$ dynes/cm	$\gamma_{LV} > 40$ dynes/cm
LOI TROUVEE	$\cos \theta = 1 + b (\gamma_c - \gamma_{LV})$	$\cos \theta = \frac{2\gamma_o - \gamma - \Pi e}{\gamma}$
EXPLICATION DU FAIT QUE CERTAINS POINTS EXPERIMENTAUX NE VERIFIENT PAS LA LOI	Ce sont ceux correspondant à des liaisons hydrogène. ($\gamma_{LV} > 40$ dynes/cm)	Tous les points expérimentaux vérifient la loi
EXPLICATION DE LA DISPERSION DES POINTS EXPERIMENTAUX DE FAIBLE TENSION DE SURFACE	pas d'explication	Cette légère dispersion est la conséquence du fait que Πe dépend de la nature chimique du liquide
EXPRESSION DE W_{Ao}	$W_{Ao} = (2 + b \gamma_c) \gamma_{LV} - b\gamma_{LV}^2$	$W_{Ao} = 2 \gamma_o$
EXPRESSION DE W_A	$W_A = (2 + b \gamma_c) \gamma_{LV} - b\gamma_{LV}^2$	$W_A = 2 \gamma_o - \Pi e$
EXPRESSION DE γ_{SL}	$\gamma_{SL} = \gamma_{So} - \gamma_{LV} (1 + b\gamma_c) + b\gamma_{LV}^2$	$\gamma_{SL} = \gamma_{So} + \gamma_{LV} - 2 \gamma_o$

TABLEAU 7. 3 : MOUILLAGE DU PTFE PAR DIFFERENTS LIQUIDES - Théories comparées de ZISMAN et CHAPPUIS.

ANNEXE A ETUDE THERMODYNAMIQUE DES INTERFACES FLUIDES

Mise en garde

De nombreuses publications plus ou moins récentes, se rapportant à la thermodynamique des interfaces, sont en désaccord plus ou moins profond avec les travaux originaux et apparemment très rigoureux de J.W. Gibbs {A. 1}. Des auteurs {A. 2, A. 3} ont contesté l'équation vectorielle de Young (voir § 4.2 & 4.3) à partir de considérations thermodynamiques, et ont assimilé, à tort ou à raison, les tensions de surface soit à des énergies libres de surface, soit à des énergies libres spécifiques de surface, et même à des énergies de surface. C'est finalement un manque de rigueur dans les discussions se rapportant à l'énergétique des surfaces, qui est à la base de cette confusion, exposée récemment avec force par certains auteurs {A.4}

Nous nous sommes efforcés dans ce qui suit, de procéder à une mise au point de cette question avec le maximum de rigueur, en nous limitant cependant aux notions de base . Le lecteur pourra d'ailleurs se reporter aux exposés plus approfondis de J.W. Gibbs {A. 1}, E.A Guggenheim {A. 5} et R. Defay et I. Prigogine {A. 6} dont nous nous sommes inspirés.

A. 1. TRAITEMENT DE J.W GIBBS

On sait que l'étude rigoureuse de la thermodynamique des interfaces fluides a été traitée en 1878 par J.W. Gibbs {A. 1}
Pour obtenir les relations d'équilibre thermodynamique d'un système comportant une interface, Gibbs fut amené à substituer au modèle réel, dans lequel une couche superficielle d'épaisseur non nulle sépare deux phases homogènes, un modèle simplifié, dans lequel la séparation des 2 phases rigoureusement homogènes est assurée par une surface géométrique unique (voir paragraphe A. 3). C'est la nécessité de procéder à l'équivalence massique, énergétique et entropique des 2 modèles, réel et simplifié, qui conduisit Gibbs à attribuer à la surface de division (d'épaisseur nulle), une ou des propriétés de caractère massique (positif ou négatif), une énergie de surface et une entropie de surface. Moyennant ces hypothèses, il devient possible d'établir différentes relations thermodynamiques caractéristiques de ce système: en particulier l'expression de son énergie totale, ainsi que celle de sa différentielle dU, laquelle doit être nulle, en vertu des conditions d'équilibre auxquelles doit satisfaire un système isolé. dU est une somme de trois termes dont chacun d'entre eux varie indépendamment des deux autres. Chacun de ces termes, qui se présente également sous la forme d'une somme, doit donc être nul.
La première de ces trois sommes partielles traduit la constance de l'entropie du système (obligation impérative, étant donné le critère d'équilibre utilisé). La seconde exprime la condition de l'équilibre mécanique et la troisième celle de l'équilibre physicochimique. Les termes de la seconde somme peuvent d'ailleurs être regroupés en une nouvelle somme dont chacun des termes se rapporte à une des variations arbitraires-affectée d'un coefficient- imposées au système.

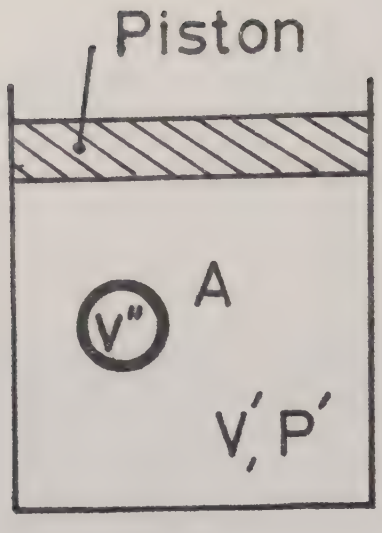


FIGURE A.1

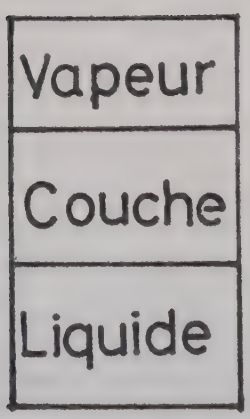


FIGURE A.2

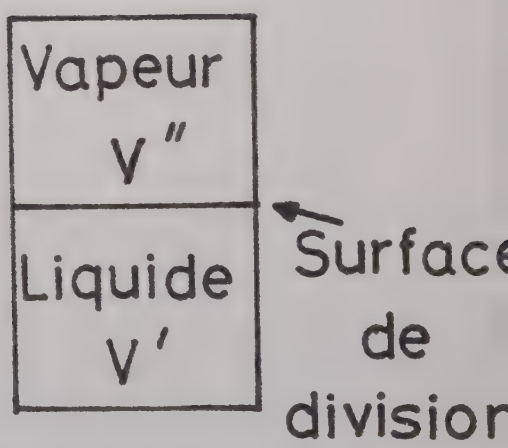


FIGURE A.3

L'annulation de chacun de ces coefficients, fournit évidemment les équations d'équilibre mécanique du système ; soit :

- l'équation de Laplace
- la loi du triangle de Neumann
- le théorème fondamental de l'hydrostatique

($\Delta P = \rho g h$ au sein d'une phase de densité ρ).
Notons que le fait d'écrire que le 3ème terme de la relation est nul revient à exprimer que le potentiel chimique de chaque constituant a une valeur identique dans chacune des phases ou interfaces. C'est le report de cette condition dans la relation exprimant l'énergie libre superficielle qui conduit à l'équation d'adsorption de Gibbs.
Ne désirant pas reproduire intégralement le traitement de Gibbs nous supposerons, à la manière de Defay et Prigogine (A. 6), que le système et en équilibre mécanique. Seules resteront donc à établir les équations décrivant l'équilibre physico-chimique.

A. 2. TRAVAIL MECANIQUE EFFECTUE PAR UN SYSTEME CAPILLAIRE

Considérons un système formé de 2 phases de volumes V' et V'', séparées par une surface d'aire A. En l'absence de champ de forces, le travail effectué par ce système peut se mettre sous la forme :

$$d\mathcal{T} = p'dV' + p''dV'' - \gamma dA \qquad \text{(A. 1)}$$

(système sans pesanteur)

L'introduction du terme $-\gamma dA$ est naturelle du fait de la définition de la tension superficielle γ, donnée au paragraphe 1.1.
Considérons l'exemple suivant :
- soit un récipient cylindrique fermé par un piston délimitant un volume total V (figure A.1). A l'intérieur, une goutte de liquide sphérique, de volume V'' est en équilibre avec sa vapeur laquelle occupe un volume V' à la pression P'.
Naturellement : $V = V' + V''$
La vaporisation d'une portion de la goutte entraine un léger déplacement du piston P. Le travail mécanique associé $d\tau$ est tel que :

$$d\mathcal{T} = p'dV = p'(dV' + dV'')$$
$$= p'dV' + p''dV'' - (p'' - p')dV''$$

(p' et p'' étant les pressions dans les phases prime et seconde). Si on tient compte de la loi de Laplace

$$p'' - p' = \frac{2\gamma}{r}$$ (=rayon de la goutte)

la relation A.1 prend la forme:

$$d\mathcal{T} = p'dV' + p''dV'' - \gamma \frac{2dV''}{r} \qquad \text{(A. 2)}$$

mais

$$V'' = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad dV'' = 4\pi r^2 dr \qquad \text{(A.3)}$$

$$A = 4\pi r^2 \qquad dA = 8\pi r dr \qquad \text{(A. 4)}$$

Si on utilise dA = 2 dV" obtenu à partir de (A. 3) et (A. 4) on aboutit, en tenant compte de (A. 2)

$$d\mathcal{T} = p'dV' + p''dV'' - \gamma dA$$

Ce résultat est intéressant car il montre que les volumes V' et V" doivent être nécessairement délimités par la surface de tension elle même. (cf. § 1.3). On n peut pas employer pour délimiter ces volumes, une autre surface parallèle, choi arbitrairement dans la couche superficielle. Cette autre surface devrait possèd effet, un rayon de courbure différent qui ne satisferait pas l'équation de Lapl Précisons que dans le cas particulier que constituent les systèmes dont l'inter face est plane, l'expression du travail mécanique n'est pas influencée par la position de la surface séparant les phases. Ce cas correspond en effet à $r \to \infty$ et l'équation de Laplace $p'' - p' = \frac{2\sigma}{r}$ exprime alors l'égalité des pressions p' et p".
On pourra donc écrire indifféremment :

$$d\mathcal{T} = p'dV - \gamma dA$$
$$d\mathcal{T} = p''dV - \gamma dA$$

A. 3. MODELE DE GIBBS

Lorsque deux fluides sont en contact, ils sont généralement séparés par une couche superficielle dont les propriétés diffèrent de celles des phases volumiques qu'elle sépare. Il serait évidemment tentant de définir la composition de cette couche par les titres (molaires ou massiques) des constituants, comme ont le fait pour une phase ordinaire. Mais, il faudrait alors pouvoir préciser exactement la position des frontières séparant la couche de chacune des phases homogènes. Or dans la plupart des cas, on ne peut apporter une telle précision. Gibbs {A. 1} a eu l'idée d'introduire la notion de surface fictive unique dite "surface de division", les phases en présence étant considérées comme étant homogènes dans toute leur étendue.
En résumé, Gibbs substitue au système réel(fig. A.2), un modèle simplifié (fig A.3) dénommé modèle surface dans lequel 2 phases entièrement homogènes sont séparées par une surface géométrique unique : la surface de division.
Considérons un système réel renfermant n_i moles du constituant i réparties dans les phases liquide et vapeur, ainsi que dans la couche interfaciale. Soient V' et V", les volumes respectifs de la phase liquide et de la phase gazeuse du modèle surface.
Désignons par C_i la concentration du constituant i en moles par unité de volume, au coeur de la phase liquide. Dans le modèle surface, cette concentration est supposée constante en tout point de la phase liquide de volume V'. Le nombre de moles du constituant i dans la phase liquide et dans la phase vapeur est égal respectivement à :

$$n'_i = C'_i V' \qquad \text{(A. 5}$$

et

$$n''_i = C''_i V'' \qquad \text{(A. 6}$$

Pour que le système réel, et le modèle surface, contiennent le même nombre de moles de chaque constituant i, c'est à dire pour que le modèle soit "massiquement équivalent" au système réel, il faut attribuer à la surface de division un contenu massique, c'est à dire que celle-ci renferme un certain nombre de moles n^A_i dites moles de i adsorbées, tel que la condition

$$n^A_i = n'_i + n''_i + n^A_i$$

soit satisfaite.
Le nombre de moles adsorbées est par définition :

$$n^A_i = n_i - n'_i - n''_i \qquad \text{(A. 7}$$

(n_i^A pouvant être positif ou négatif). Si A représente l'aire de la surface de division, le rapport :

$$\Gamma_i = \frac{n_i^A}{A} \qquad \text{(A. 8)}$$

est appelé par GIBBS "l'adsorption du constituant i."

On définit de manière tout à fait analogue l'énergie superficielle U^s. C'est à dire l'énergie qu'il faut attribuer à la surface de division pour rendre le modèle énergétiquement équivalent au système réel. Si U constitue l'énergie du système réel, u' et u" les énergies par unité de volume au coeur des phases liquide et gazeuse, ces grandeurs sont telles que :

$$U' = u'V' \qquad U'' = u''V'' \qquad \text{(A. 9)}$$

d'où

$$U^A = U - U' - U'' \qquad \text{(A. 10)}$$

Si S représente l'entropie du système réel, s' et s" les entropies par unité de volume au coeur des phases liquide et gazeuse, on a les relations :

$$S' = s'V' \qquad S'' = s''V'' \qquad \text{(A. 11)}$$

$$S^A = S - S' - S'' \qquad \text{(A. 12)}$$

(A. 12) exprime l'équivalence entropique du modèle surface et du système réel. L'énergie libre superficielle est définie par la relation :

$$F = U - TS = F' + F'' + F^A \qquad \text{(A. 13)}$$

avec

$$F^A = U - TS^A \qquad \text{(A. 14)}$$

L'énergie, l'entropie et l'énergie libre par unité de surface correspondent à:

$$u^A = \frac{U^A}{A}, \qquad s^A = \frac{S^A}{A} \qquad f^A = \frac{F^A}{A} \qquad \text{(A. 15)}$$

Pour assurer l'équivalence mécanique du modèle surface et du système réel, il faut que la surface de tension (cf.1. 3) puisse être remplacée par la surface de division, de manière à ce que les volumes V' et V" relatifs à cette dernière s'identifient avec ceux utilisés dans la théorie de la tension superficielle.

Précisons toutefois que dans le cas des interfaces planes, l'expression du travail mécanique n'est pas influencée par la position de la surface de tension. Dans un tel cas, il sera toujours possible de fixer arbitrairement la position de la surface de division dans n'importe quel plan parallèle à l'interface, sans altérer pour cela la cohérence du modèle stylisé.

A. 4 L'ADSORPTION RELATIVE

Soit une surface plane.

La position de la surface de division peut être choisie arbitrairement et les quantités $\Gamma_1 \ldots\ldots \Gamma_i$, définies en (A. 7) et (A. 8) dépendent de ce choix. La variation de l'adsorption Γ_i en fonction de cette position, jointe à l'incapacité expérimentale dans laquelle on se trouve de déterminer avec précision cette surface, conduit les théoriciens à cette idée {A. 7} d'utiliser des grandeurs indépendantes de la position, c'est à dire des grandeurs véritablement expérimentales. Il en est ainsi de l'adsorption relative.

En vertu de (A. 5) (A. 6) (A. 7) le bilan des masses, relatif au constituant 1, correspond à :

$$n_1^A = m_1 - C'_1 V' - C''_1 V'' = m_1 - VC'_1 + V''(C'_1 - C''_1) \qquad \text{(A. 16}$$

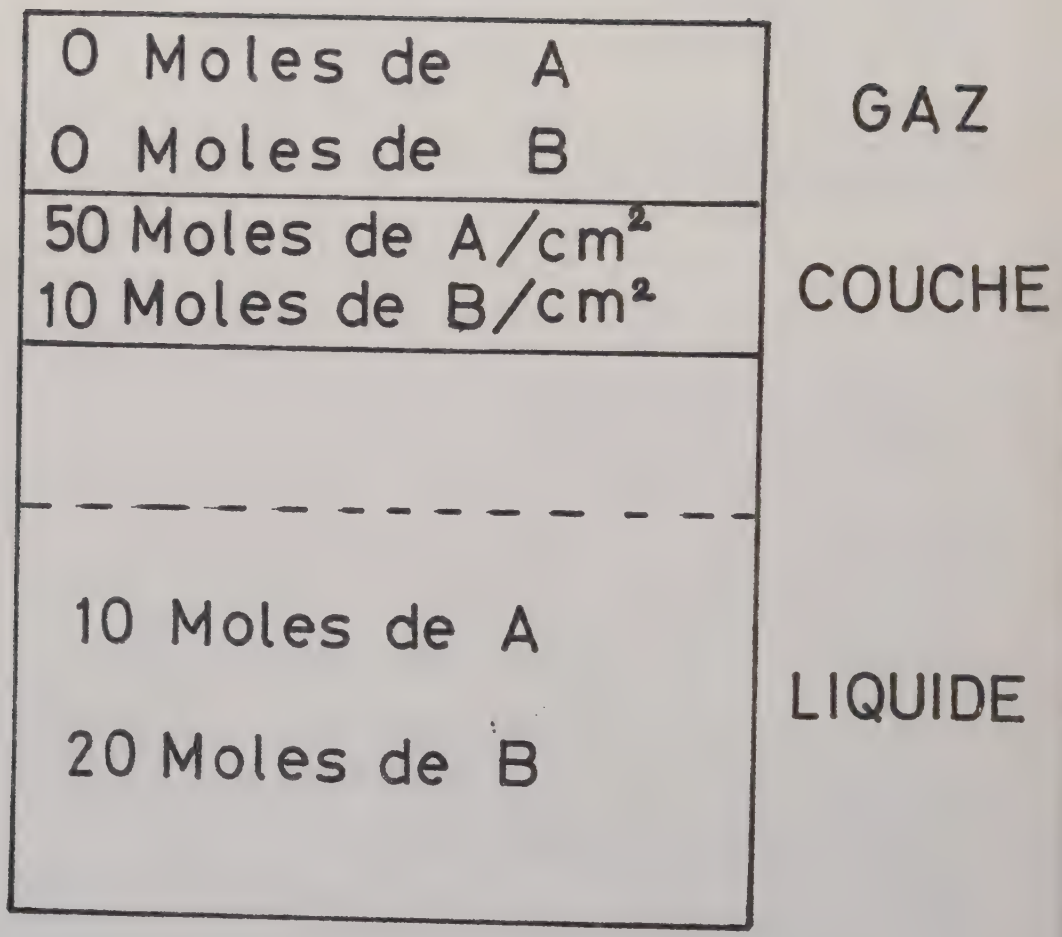

0 Moles de A
0 Moles de B
GAZ
50 Moles de A/cm²
10 Moles de B/cm²
COUCHE
10 Moles de A
20 Moles de B
LIQUIDE

FIGURE A.4

(V étant le volume du système: $V = V' + V''$)
En ce qui concerne le constituant i :

$$n_i^A = n_i - VC'_i + V''(C'_i - C''_i) \qquad \text{(A. 17)}$$

L'élimination de V'' entre (A.16) et (A.17) conduit à :

$$n_i^A - n_1^A \frac{C'_i - C''_i}{C'_1 - C''_1} = (n_i - VC'_i) - (n_1 - VC'_1)\frac{C'_i - C''_i}{C'_1 - C''_1} \qquad \text{(A.18)}$$

Le second membre ne contient aucune grandeur se rapportant à la surface de division. Sa valeur est indépendante de toute variation concernant la surface de division. La division par l'aire A fait apparaître dans le premier membre, les adsorptions Γ_1 et Γ_i de Gibbs.
Posons :

$$\Gamma_{i1} = \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{C'_i - C''_i}{C'_1 - C''_1} \qquad \text{(A. 19)}$$

Cette grandeur Γ_{i1} ,indépendante de la position de la surface de division, représente l'adsorption relative du constituant i par rapport au constituant 1.

Si nous plaçons la surface de division de façon à annuler l'adsorption du constituant i, nous obtenons en effet :

$$\Gamma_{i1} = \Gamma_i$$

L'adsorption relative constitue donc une grandeur invariante. Elle est égale à l'adsorption du constituant i, lorsque la surface de division est choisie de telle façon que l'adsorption du constituant 1 soit nulle.
D'après (A. 18) :

$$\Gamma_{i1} = \frac{1}{A}\left[(n_i - VC'_i) - (n_1 - VC'_1)\frac{C'_i - C''_i}{C'_1 - C''_1}\right] \qquad \text{(A. 20)}$$

Observons que toutes les grandeurs du second membre sont obtenues expérimentalement. n_i et n_1 représentent respectivement le nombre total des molécules des constituants i et 1 présents dans le système réel. V désigne le volume du système et C'_1, C''_1, C'_i, C''_i des concentrations mesurables dans les phases volumiques.
La relation (A. 19) se simplifie dans le cas des interfaces liquide-gaz. IL est alors légitime de négliger les concentrations de la phase gazeuse devant celles de la phase liquide:
(A. 19) se réduit à

$$\Gamma_{i1} = \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{C'_i}{C'_1} \qquad \text{(A. 21)}$$

Le remplacement du rapport des concentrations par le rapport des titres molaires dans le liquide, conduit finalement à :

$$\Gamma_{i1} = \Gamma_i - \Gamma_1 \frac{N'_i}{N'_1} \qquad \text{(A. 22)}$$

En pareil cas, Γ_{i1} représente l'excés algébrique du constituant i, dans 1 cm^2 de section droite, par rapport au nombre de moles du constituant i qui seraient présentes dans la région interfaciale, si cette dernière possédait la composition du liquide et si elle contenait le même nombre de moles du constituant 1 que dans le cas réel.
L'exemple numérique suivant facilitera l'assimilation des notions précédemment étudiées:

Dans le système considéré la couche superficielle plane et nettement délimitée, contient par cm^2 50 MOLES DE A et 10 moles de B. Au coeur de la phase liquide les titres molaire de A et B sont $N'_A = \frac{1}{3}$ et $N'_B = \frac{2}{3}$.

Les constituants A et B sont supposés peu volatils. Nous pourrons donc négliger le nombre de moles de A et B à l'état vapeur. Un schéma résume les caractéristiques de ce système. (figure A.4)
Si la composition de la couche était celle du liquide et si elle renfermait 10 moles de B, elle contiendrait 5 moles de A. L'excés algébrique du constituant A est donc de (50 - 5) = 45 moles de A.
Pour estimer l'adsorption relative Γ_{AB}, nous situerons la surface de division à la limite de la phase liquide et de la couche superficielle.
L'adsorption du constituant A caractérisée par le nombre total de moles diminué des nombres de moles des phases liquide et vapeur, est alors égal au contenu de la couche rapporté à une unité de surface. Il en est de même pour B.

Finalement :

$\Gamma_A = 50$ moles

$\Gamma_B = 10$ moles

$$\Gamma_{AB} = 50 - 10 \times \frac{\frac{1}{3}}{\frac{2}{3}} = 45 \text{ moles de A}$$

Si nous avions situé la surface de division dans la phase liquide, de façon à introduire dans chaque cm^2 de la couche superficielle un excédent constitué par n moles de A et $2n$ moles de B, nous aurions obtenu :

$A = 50 + n$

$B = 10 + 2n$

$$AB = 50 + n - \frac{1}{2}(10 + 2n) = 45 \text{ moles de A}$$

Γ_{AB} constitue donc bien une grandeur indépendante de la situation de la surface.
Pour le même exemple :

$\Gamma_{BA} = 10 - 50 \times 2 = -90$ moles de B

Le signe - indique que la couche est moins riche en constituant B que ne l'est la solution.

Energies et Entropies Superficielles Relatives

Ecrivons (A. 10) et (A. 12) sous la forme:

$$U^A = U - Vu' + V''(u'-u'')$$
$$S^A = S - Vs' + V''(s'-s'')$$

L'élimination de V'' entre chacune de ces relations et les équations (A. 16) et (A. 17) exprimant le bilan des masses, aboutit, comme précédemment, à constater que les grandeurs :

$$U^A - n_1^A \frac{u'-u''}{C'_1 - C''_1} \quad \text{et} \quad S^A - n_1^A \frac{s'-s''}{C'_1 - C''_1}$$

sont indépendantes de la situation de la surface de division. Le quotient par A, conduit à

$$u_1^A = u^A - \frac{n_1^A}{A} \frac{u'-u''}{C'_1 - C''_1}$$

soit

$$u_1^A = u^A - \Gamma_1 \frac{u'-u''}{C'_1 - C''_1} \qquad \text{(A. 2}$$

et $$S^{\sigma}_{1} = S^{\sigma} - \Gamma_1 \frac{S' - S''}{C'_1 - C''_1} \qquad \text{(A. 24)}$$

Ces grandeurs constituent l'énergie et l'entropie superficielle relatives, corresponsant au constituant 1.

A. 5. ETUDE D'UN SYSTEME FERME. CHOIX DES VARIABLES

Un système est dit fermé lorsqu'il ne peut pas échanger de matière avec l'extérieur. Si on utilise le modèle surface, un système renfermant C constituants sera parfaitement défini par la connaissance des variables suivantes : $$T, V', V'', A, n'_1 \ldots n'_C, n''_1 \ldots n''_C, n^{\sigma}_1 \ldots n^{\sigma}_C, r$$

(r étant le rayon de moyenne courbure de la surface). La signification des autres symboles a été donnée précédemment.
Ces variables suffisent généralement à décrire un système, dans lequel l'équilibre mécanique de la surface est réalisé, alors que l'équilibre physico-chimique ne l'est pas. Notons que ce cas correspond à celui des systèmes réels, dans lesquels la grande mobilité des phases permet l'établissement de l'équilibre mécanique alors que les phénomènes d'adsorption, relevant d'une cinétique, ne sont pas parvenus à leur état d'équilibre physico-chimique.
Montrons que les seules variables :

$$T, V', V'', A, n'_1 \ldots n'_C, n''_1 \ldots n''_C, n^{\sigma}_1 \ldots n^{\sigma}_C. \qquad \text{(A. 25)}$$

suffisent à caractériser de tels systèmes. En effet :

1°) les pressions p' et p" et la tension superficielle γ sont déterminés puisque ce sont des fonctions des variables (A. 25)

2°) il en résulte que r est une variable dépendante des variables (A. 25), par suite de la relation de Laplace.

$$p'' - p' = 2\frac{\gamma}{r} \qquad \text{(A. 26)}$$

qui exprime l'équilibre mécanique du système.

3°) lorsque le système est fermé, les nombres de moles $n'_1 \ldots n'_C, n''_1 \ldots n''_C, n^{\sigma}_1 \ldots n^{\sigma}_C$ peuvent s'exprimer à l'aide des nombres de moles initiaux $n'^{0}_1 \ldots n'^{0}_C, n''^{0}_1 \ldots n''^{0}_C$ $n^{\sigma 0}_1 \ldots n^{\sigma 0}_C$ et des degrés d'avancement des différentes réactions d'adsorption et réactions chimiques.
De DONDER {A. 8} définit le degré d'avancement α'_i de l'adsorption à partir de la phase prime, du constituant i, par :

$$\alpha'_i = n'^{0}_i - n'_i \qquad \text{(A. 27)}$$

α'_i représente le nombre de moles du constituant i qui ont disparu de la phase prime à l'instant t.
De la même manière :

$$\alpha''_i = n''^{0}_i - n''_i \qquad \text{(A. 28)}$$

Le nombre total $\alpha'_i + \alpha''_i$ des moles du constituant i, qui ont disparu des phases, a été intégralement utilisé à l'enrichissement de la couche superficielle.
D'où le bilan :

$$\alpha'_i + \alpha''_i = n^{\sigma}_i - n^{\sigma 0}_i \qquad \text{(A. 29)}$$

α'_i et α''_i peuvent être positifs ou négatifs suivant qu'il y a adsorption ou désorption . Il est important de préciser : les relations (A. 27), (A. 28) et (A. 29) ne sont valables que si le système n'est le siège d'aucune réaction chimique.

D'une manière générale, les variations dn_i des nombres de moles des différents constituants ne sont pas indépendantes. Soit une réaction chimique :

$$\nu_1 B_1 + \nu_2 B_2 + \ldots \rightleftharpoons \nu'_1 B'_1 + \nu'_2 B'_2 + \ldots$$

dans laquelle B_1, B_2, B'_1, B'_2 représentent les symboles des molécules qui interviennent et $\nu_1, \nu_2, \nu'_1, \nu'_2$ ... les coefficients stoechiométriques associés. Le degré d'avancement de la réaction est tel que :

$$d\alpha = \frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \frac{dn_3}{-\nu_3} = \ldots\ldots = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = \ldots$$

si dn_1 , dn_2 ,..... , dn'_1 , dn'_2 ,... sont les nombres de moles mises en jeu.

Si ce système est le siège de q réactions chimiques entre des constituants différents d'une même phase ou de phases différentes et si on appelle α_ρ le degré d'avancement de la ρième de ces réactions, les équations (A. 27), (A. 28) et (A. 29) deviennent :

$$n'_i - n'^{\circ}_i = -\alpha'_i + \sum_\rho \nu'_{i\rho}\,\alpha_\rho \qquad \text{(A. 30)}$$

$$n''_i - n''^{\circ}_i = -\alpha''_i + \sum_\rho \nu''_{i\rho}\,\alpha_\rho \qquad \text{(A. 31)}$$

$$n^A_i - n^{A\circ}_i = \alpha'_i + \alpha''_i + \sum_\rho \nu^A_{i\rho}\,\alpha_\rho \qquad \text{(A. 32)}$$

Si $\nu'_{i\rho}$ désigne le coefficient stoechiométrique du constituant i dans la phase prime participant à la ρième réaction , il sera positif, négatif ou nul, suivant que le constituant i de la phase prime, apparait, disparait, ou n'intervient pas au cours de la ρième réaction.
Pour un système fermé, dans lequel n'°_i , n''°_i , $n^{A\circ}_i$ sont des constantes données une fois pour toutes, on pourra décrire l'état du système à l'aide des variables (A. 33).

$$T, V', V'', A, \alpha'_1 \ldots \alpha'_c, \alpha''_1 \ldots \alpha''_c, \alpha_1 \ldots \alpha_q \qquad \text{(A. 33)}$$

c étant le nombre de constituants et q étant le nombre de réactions chimiques, au sein du système.

A. 6. EXPRESSION DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Nous avons vu (A. 2) que le travail mécanique effectué par le système est de la forme :

$$d\tau = p'dV' + p''dV'' - \gamma dA \qquad \text{(A. 1)}$$

En désignant par dQ la chaleur reçue par le système au cours d'une transformation infinitésimale , le principe de la conservation de l'énergie.

$dU = dQ + dW$ s'écrit

$$dU = dQ - d\tau \qquad \text{(A. 34)}$$

ou encore

$$dQ = dU + p'dV' + p''dV'' - \gamma dA \qquad \text{(A. 35)}$$

A. 7. LES COEFFICIENTS THERMIQUES

Ecrivons la différentielle totale de l'énergie interne, en utilisant les variables (A. 33). Sous - entendons les indices des dérivées partielles :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\ldots} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V'}\right) dV' + \left(\frac{\partial U}{\partial V''}\right) dV'' + \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right) dA + \sum_i \frac{\partial U}{\partial \alpha'_i} d\alpha'_i + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha''_i}\right) d\alpha''_i + \sum_\rho \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha_\rho}\right) d\alpha_\rho \qquad \text{(A. 36)}$$

et en combinant (A. 35) et (A. 36) :

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V'V''A\alpha} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V'}\right)_{TV''A\alpha} + p'\right] dV' + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V''}\right) + p''\right] dV'' + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{TV'V''\alpha} - \gamma\right] dA + \sum_i \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha'_i}\right)_{TV'V''A(\alpha-\alpha'_i)} d\alpha'_i\right] + \left[\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha''_i}\right)_{TV'V''A(\alpha-\alpha''_i)} d\alpha''_i\right] + \sum_\rho \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha_\rho}\right)_{TV'V''A(\alpha-\alpha_\rho)} d\alpha_\rho\right] \qquad \text{(A. 37)}$$

En vue d'alléger l'écriture, nous **avons convenu** :

1°) que le symbole α , en indice des premières dérivées partielles indique que tous les coefficients d'avancement $(\alpha'_1 \ldots \alpha'_c, \alpha''_1 \ldots \alpha''_c, \alpha_1 \ldots \alpha_\rho)$ sont fixés au cours de l'évolution.

2°) que les symboles $(\alpha-\alpha'_i)$, $(\alpha-\alpha''_i)$, $(\alpha-\alpha_\rho)$ figurant en indice dans les trois sommes de dérivées partielles , rappelle que tous les coefficients d'avancement sont fixés aux exceptions respectives de α'_i, α''_i et α_ρ. Nous avons utilisé ces conventions pour simplifier l'équation (A.37).

Nous appelerons par la suite :

1°) - $C_{V'V''A\alpha}$ le coefficient de dT, qui représente la capacité calorifique du système à V', V'', A et tous les α constants.

2°) - $\ell'_{TV''A\alpha}$ le coefficient de dV', qui représente la chaleur d'expansion de la phase prime à T, V'', A et tous les α constants.

3°) - $b_{TV'V''\alpha}$ le coefficient de dA, qui représente la chaleur d'extension de la surface à T, V', V'' et tous les α constants.

4°) - $r'_{i\,TV'V''A(\alpha-\alpha'_i)}$ l'opposé du coefficient de $d\alpha'_i$, lequel représente la chaleur dégagée par le système lorsque une adsorption a lieu à T, V', V'', A et tous les autres α constants .

5°) - $r_{\rho\,TV'V''A(\alpha-\alpha_\rho)}$ l'opposé du coefficient de $d\alpha_\rho$, qui représente la la chaleur dégagée par la ρième réaction à T, V', V'', A et tous les autres α constants.

Grace à ces symboles simplifiés, l'équation (A. 37) prendra la forme :

$$dQ = C_{V'V''A\alpha}\, dT + \ell'_{TV''A\alpha}\, dV' + \ell''_{TV'A\alpha}\, dV'' + b_{TV'V''\alpha}\, dA + \sum_i r'_{i\,TV'V''A(\alpha-\alpha'_i)} + \sum_i r''_{i\,TV'V''A(\alpha-\alpha''_i)} + \sum_\rho r_{\rho\,TV'V''A(\alpha-\alpha_\rho)} \qquad \text{(A. 38)}$$

L'expression (A. 38) exprime la chaleur reçue par le système au cours d'une transformation infinitésimale.
Remarquons qu'il est impossible d'accéder directement à ces coefficients au moyen d'une mesure réalisée au cours d'un déplacement d'équilibre, car on ne peut en général modifier une des variables, en maintenant constantes toutes les autres. C'est ainsi qu'une modification de T entraine très souvent une variation des adsorptions, donc une variation des coefficients α.

Remarque : dU étant une différentielle exacte, des relations du type:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T . \partial A} = \frac{\partial^2 U}{\partial A . \partial T}$$ doivent être satisfaites. (A. 3

Elles permettent d'obtenir des relations intéressantes entre les dérivées des coefficients thermiques.
Ainsi en tenant compte de (A. 39) et des définitions de $C_{V'V''A\alpha}$ et $b_{TV'V''\alpha}$:

$$C_{V'V''A\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V'V''A\alpha}$$ (A. 4

$$b_{TV'V''\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{TV'V''\alpha} - \gamma$$ (A. 4

d'où

$$\frac{\partial C_{V'V''A\alpha}}{\partial A} = \frac{\partial (b_{TV'V''\alpha} + \gamma)}{\partial T}$$ (A. 4

A. 8. LE DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Nous avons vu que, lors d'une transformation infinitésimale, le système reçoit une quantité de chaleur dQ. Si au cours de cette même transformation, il se produit des phénomènes irréversibles dans le système, celui-ci reçoit un supplément dQ' appelé chaleur non compensée.
La variation dS d'entropie du système prend alors la forme :

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T}$$ (A. 4

Le deuxième principe peut s'énoncer en postulant, que la variation d'entropie dQ'/T due aux phénomènes irréversibles, est essentiellement positive.
Dans tous les cas :

$$dQ' \geq 0$$ (A. 4

Les systèmes que nous étudions étant toujours supposés en équilibre mécanique et thermique, (température uniforme), ne sont donc le siège d'aucun phénomène irréversible dû à une égalisation des températures. Si l'équilibre physico-chimique n'est pas réalisé, l'accroissement d'entropie est dû à l'existence de processus physiques et chimiques non réversibles.
Les quantités de chaleurs étant des grandeurs additives, nous pouvons décomposer dQ' en une somme de termes exprimant la chaleur non compensée relative à chaque réaction d'adsorption, ou à chaque réaction chimique :

$$dQ' = \sum_i A'_i d\alpha'_i + \sum_i A''_i d\alpha''_i + \sum_\rho A_\rho d\alpha_\rho$$ (A. 4

Les coefficients $A'_1 \ldots A'_c, A''_1 \ldots A''_c, A_1 \ldots A_q$ que nous avons été amenés à introduire, ne sont autres que les grandeurs introduites par De Donder{A.9}, et appelées "affinité d'adsorption" (relative au constituant i venant de la phase prime, par exemple) et "affinité de réaction",

(de la $\rho^{ième}$ réaction chimique, par exemple).

A. 9. CHALEUR D'EXTENSION DE LA SURFACE

ENERGIE TOTALE D'EXTENSION DE LA SURFACE

Le premier principe avait permis d'écrire (A. 38) :

$$dQ = C\,dT + \ell'\,dV' + \ell''\,dV'' + b\,dA + \sum_i r'_i\,d\alpha'_i + \sum_i r''_i\,d\alpha''_i + \sum_\rho r_\rho\,d\alpha_\rho$$

et le second : $$dQ' = \sum_i A'_i\,d\alpha'_i + \sum_i A''_i\,d\alpha''_i + \sum_\rho A_\rho\,d\alpha_\rho \qquad \text{(A. 45)}$$

dS défini par : $$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \qquad \text{(A. 43)}$$

devient alors :

$$dS = \frac{C}{T}dT + \frac{\ell'}{T}dV' + \frac{\ell''}{T}dV'' + \frac{b}{T}dA + \sum_i \frac{A'_i - r'_i}{T}d\alpha'_i + \sum_i \frac{A''_i - r''_i}{T}d\alpha''_i + \sum_i \frac{A_\rho - r_\rho}{T}d\alpha_\rho \qquad \text{(A. 46)}$$

La comparaison de l'expression mathématique de $dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT$ à la relation (A. 46) permet d'obtenir des relations très précieuses entre les coefficients thermiques et les dérivées de l'entropie. En particulier :

$$\frac{C_{V'V''A\alpha}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V'V''A\alpha} \qquad \text{(A. 47)}$$

et $$\frac{b_{TV'V''\alpha}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{TV'V''\alpha} \qquad \text{(A. 48)}$$

La condition classique : $$\frac{\partial^2 S}{\partial T.\partial A} = \frac{\partial^2 S}{\partial A.\partial T} \qquad \text{(A. 49)}$$

à laquelle doit satisfaire la différentielle exacte dS, jointe aux relations (A. 45) et (A. 46) conduit à :

$$\frac{\partial\left(\frac{C_{V'V''A\alpha}}{T}\right)}{\partial A} = \frac{\partial\left(\frac{b_{TV'V''\alpha}}{T}\right)}{\partial T} \qquad \text{(A. 50)}$$

soit :

$$\frac{1}{T}\frac{\partial C_{V'V''A\alpha}}{\partial A} = \frac{1}{T}\frac{\partial b_{TV'V''\alpha}}{\partial T} - \frac{b_{TV'V''\alpha}}{T^2}$$

Multiplions par T :

$$\frac{\partial C_{V'V''A\alpha}}{\partial A} = \frac{\partial b_{TV'V''\alpha}}{\partial T} - \frac{b_{TV'V''\alpha}}{T} \qquad \text{(A. 51)}$$

et comparons à :

$$\frac{\partial C_{V'V''A\alpha}}{\partial A} = \frac{\partial\left(b_{TV'V''\alpha} + \gamma\right)}{\partial T} \qquad \text{(A. 42)}$$

Nous obtenons immédiatement :

$$b_{TV'V''\alpha} = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V'V''A\alpha} \qquad \text{(A. 52)}$$

Cette relation combinée à l'équation :

$$b_{TV'V''\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{TV'V''\alpha} - \gamma \qquad \text{(A. 41)}$$

conduit à :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{TV'V''\alpha} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V'V''A\alpha} \qquad \text{(A. 53)}$$

Ces deux formules sont dues à Kelvin {A. 10 }.
(A. 52) exprime la valeur de la chaleur d'extension de la surface (à condition d'opérer en maintenant constants T, V', V",et tous les α).
On peut l'obtenir à partir de 2 mesures de tension superficielle réalisées à des températures voisines.
Remarquons cependant que la valeur de la grandeur figurant dans le deuxième membre de (A. 52) ne peut, en général,être mesurée au cours d'un déplacement d'équilibre, car la variation de T entraine le plus souvent celle des adsorptions, c'est à dire celle des α.
Einstein {A. 11} désigne le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{TV'V''\alpha}$ figurant dans l'équation (A. 53),du nom "d'énergie totale d'extension par unité de surface". Cette appellation se justifie par le fait que dans l'expression $(\gamma + b_{TV'V''A\alpha})$ dA, on retrouve, avec le travail γ dA qu'il faut fournir pour étendre la surface de dA, la chaleur $b_{TV'V''\alpha} \cdot$ dA, mise en jeu au cours de cette extension.
Notons aussi que l'extension de la surface telle qu'elle est envisagée ici, ne correspond généralement pas à une transformation d'équilibre.

A. 10. FORMULES FONDAMENTALES D'UN SYSTEME FERME

Soit un système défini à l'aide des variables :

$$T, V', V'', A, \alpha'_1 \ldots \alpha'_c, \alpha''_1 \ldots \alpha''_c, \alpha_1 \ldots \alpha_q \qquad \text{(A. 33)}$$

L'énergie libre est par définition : $F = U - TS$ (A. 59)

d'où : $dF = dU - TdS - SdT$ (A. 55)

L'élimination de dQ et dQ' entre les trois équations :

$$dQ = dU + p'dV' + p''dV'' - \gamma\, dA \qquad \text{(A. 35)}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \qquad \text{(A. 43)}$$

$$dQ' = \sum_i A'_i\, d\alpha'_i + \sum_i A''_i\, d\alpha''_i + \sum_\rho A_\rho\, d\alpha_\rho \qquad \text{(A. 45)}$$

conduit à :

$$dU = TdS - p'dV' - p''dV'' + \gamma dA - \sum_i A'_i d\alpha'_i - \sum_i A''_i d\alpha''_i - \sum_\rho A_\rho d\alpha_\rho \qquad (A.\ 56)$$

Cette expression rapprochée de (A. 55) fournit :

$$dF = -SdT - p'dV' - p''dV'' + \gamma dA + \sum_i A'_i d\alpha'_i + \sum_i A''_i d\alpha''_i - \sum_\rho A_\rho d\alpha_\rho \qquad (A.\ 57)$$

Les formules fondamentales du système fermé découlent immédiatement de la comparaison de dF à sa différentielle totale dans le système des variables (A. 33). En sous entendant les indices des dérivées partielles, il vient :

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \qquad \frac{\partial F}{\partial \alpha'_i} = -A'_i$$

$$\frac{\partial F}{\partial V'} = -p' \qquad \frac{\partial F}{\partial \alpha''_i} = -A''_i \qquad (A.\ 58)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V''} = -p'' \qquad \frac{\partial F}{\partial \alpha_\rho} = -A_\rho$$

$$\frac{\partial F}{\partial A} = \gamma$$

A. 11. FORMULES FONDAMENTALES CONCERNANT UN SYSTEME OUVERT

Soit un système ouvert défini à l'instant t, par les variables

$$T, V', V'', A, n'_1 \ldots n'_c, n''_1 \ldots n''_c, n^\Delta_1 \ldots n^\Delta_c. \qquad (A.\ 25)$$

L'expression de la différentielle totale de l'énergie libre F, (A. 59) correspond à :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V'V''An} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V'}\right)_{TV''An} dV' + \left(\frac{\partial F}{\partial V''}\right)_{TV'An} dV'' + \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{TV'V''n} dA$$

$$+ \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n'_i}\right)_{TV'V''A(n-n'_i)} dn'_i + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n''_i}\right)_{TV'V''A(n-n''_i)} dn''_i + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n^\Delta_i}\right)_{TV'V''A(n-n^\Delta_i)} dn^\Delta_i$$

(A. 59)

Lorsque n est en indice de la dérivée partielle, tous les nombres de moles restent constants. Lorsque c'est $(n - n'_i)$, ce sont tous les nombres de moles qui demeurent encore constants, mais à l'exception de n'_i.

Les quatres premières dérivées de l'expression (A. 59) expriment que le système est le siège de transformations au cours desquelles les masses demeurent constantes. Elles correspondent à celles qui apparaissent dans un système fermé, et au cours desquelles tous les α demeurent constants. Soit, d'après (A . 58) :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V'V''An} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V'V''A\alpha} = -S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{TV''An} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{TV''A\alpha} = -p' \qquad \text{(A. 60)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{TV'An} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{TV'A\alpha} = -p''$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{TV'V''n} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{TV'V''\alpha} = \gamma$$

L'opération d'identification s'arrête ici. Posons :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n'_i}\right)_{TV'V''A(m-m'_i)} = \overline{\mu'_i}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n''_i}\right)_{TV'V''A(m-m''_i)} = \overline{\mu''_i} \qquad \text{(A. 61)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n^{\Delta}_i}\right)_{TV'V''A(m-m^{\Delta}_i)} = \overline{\mu^{\Delta}_i}$$

On reconnait dans ces trois relations la présence d'une grandeur nouvelle : le potentiel chimique complet correspondant au constituant i, et dont le symbole est $\overline{\mu}$.
Pour un système ouvert la différentielle totale de l'énergie libre U du système s'exprime sous la forme :

$$dF = -S\,dT - p'dV' - p''dV'' + \gamma\,dA + \sum_i \overline{\mu'_i}\,dn'_i + \sum_i \overline{\mu''_i}\,dn''_i + \sum_i \overline{\mu^{\Delta}_i}\,dn^{\Delta}_i \qquad \text{(A. 62)}$$

A. 12. POTENTIELS CHIMIQUES COMPLETS ET POTENTIELS CHIMIQUES ORDINAIRES

F^{Δ} a été défini par l'équation (A. 13) : $F^{\Delta} = F - F' - F''$
dans laquelle F' et F" sont les énergies libres des phases volumiques dans le modèle de Gibbs.

- F est une fonction des variables $T\ V'V''A\ n'_1 \ldots n'_c, n''_1 \ldots n''_c, m^{\Delta}_1 \ldots m^{\Delta}_c$.
- F' est une fonction des variables $T\ V'\ n'_1 \ldots n'_c$
- F" est une fonction des variables $T\ V''\ n''_1 \ldots n''_c$
- F^S défini par (A. 13)est, à priori, une fonction des variables

$$T\ V'V''A, n'_1 \ldots n'_c, n''_1 \ldots n''_c, m^{\Delta}_1 \ldots m^{\Delta}_c$$

Les expressions des variations de l'énergie libre des phases volumiques sont telles que :

$$dF' = -S'dT - p'dV' + \sum_i \mu'_i dn'_i \qquad (A.\ 63)$$

$$dF'' = -S''dT - p''dV'' + \sum_i \mu''_i dn''_i \qquad (A.\ 64)$$

Dans ces relations figurent les potentiels chimiques ordinaires μ'_i et μ''_i définis par

$$\mu'_i = \left(\frac{\partial F'}{\partial n'_i}\right)_{T,V',(n'-n'_i)}$$

$$\mu''_i = \left(\frac{\partial F''}{\partial n''_i}\right)_{T,V'',(n''-n''_i)} \qquad (A.\ 65)$$

Les derniers sont différents des potentiels chimiques complets $\overline{\mu'_i}$ et $\overline{\mu''_i}$ définis par (A. 61). En tenant compte que la seule fonction F" est indépendante de n_i, la dérivation de :

$$F = F' + F'' + F^A \qquad (A.\ 13)$$

par rapport à n_i conduit à :

$$\overline{\mu'_i} = \frac{\partial F}{\partial n'_i} = \frac{\partial F'}{\partial n'_i} + \frac{\partial F^A}{\partial n'_i} = \mu'_i + \left(\frac{\partial F^A}{\partial n'_i}\right)_{TV'V''A(n-n'_i)} \qquad (A.\ 66)$$

Des considérations analogues conduisent à :

$$\overline{\mu''_i} = \frac{\partial F}{\partial n''_i} = \frac{\partial F''}{\partial n''_i} + \frac{\partial F^A}{\partial n''_i} = \mu''_i + \left(\frac{\partial F^A}{\partial n''_i}\right)_{TV'V''A(n-n''_i)} \qquad (A.\ 67)$$

et à :

$$\overline{\mu^A_i} = \frac{\partial F}{\partial n^A_i} = \frac{\partial F^A}{\partial n^A_i} \qquad (A.\ 68)$$

A. 13. FORMULES FONDAMENTALES RELATIVES A LA PHASE SUPERFICIELLE

Utilisons $dF^A = dF - dF' - dF''$; en tenant compte des relations : (A. 62), (A. 63) et (A. 64), Nous obtenons :

$$dF^A = -S^A dT + \gamma dA + \sum_i \mu^A_i dn^A_i + \sum_i (\overline{\mu'_i} - \mu'_i) dn_i + \sum_i (\overline{\mu''_i} - \mu''_i) dn''_i \qquad (A.\ 69)$$

La comparaison de (A. 69) à la différentielle totale de F^S exprimée dans le système des variables (A. 25) permet d'écrire, en sous-entendant les indices :

$$\left(\frac{\partial F^A}{\partial T}\right) = -S^A \qquad \left(\frac{\partial F^A}{\partial A}\right) = \gamma \qquad \left(\frac{\partial F^A}{\partial n^A_i}\right) = \mu^A_i$$

$$\left(\frac{\partial F^A}{\partial V'}\right) = 0 \qquad \left(\frac{\partial F^A}{\partial n'_i}\right) = \overline{\mu'_i} - \mu'_i$$

$$\left(\frac{\partial F^A}{\partial V''}\right) = 0 \qquad \left(\frac{\partial F^A}{\partial n''_i}\right) = \overline{\mu''_i} - \mu''_i \qquad (A.\ 70)$$

L'utilisation de la relation (A. 15) : $F^\Delta = A f^\Delta$ conduit aisément aux nouvelles relations suivantes :

a) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial T} = -\dfrac{S^\Delta}{A} = -s^\Delta$

b) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial v'} = 0$

c) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial v''} = 0$

d) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial A} = \dfrac{\gamma - f^\Delta}{A}$

e) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial m_i^\Delta} = \dfrac{\overline{\mu_i^\Delta}}{A}$

f) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial n'_i} = \dfrac{\overline{\mu'_i} - \mu'_i}{A}$

g) $\dfrac{\partial f^{\Delta *}}{\partial n''_i} = \dfrac{\overline{\mu''_i} - \mu''_i}{A}$ (A. 71

Seul l'établissement de la relation (A. 71.d) exige une explication. Dérivons $F^\Delta = A f^\Delta$ par rapport à A. Nous obtenons :

$$\frac{\partial F^\Delta}{\partial A} = A \frac{\partial f^{\Delta *}}{\partial A} + f^\Delta \qquad \text{(A. 72}$$

et finalement (A. 71.d) en remplaçant $\dfrac{\partial F^\Delta}{\partial A}$ par γ .

N.B. Les astérisques signalent que la différentielle de la fonction f^Δ est exprimée dans le système des variables (A. 25). Par la suite cette différentielle sera calculée par rapport à d'autres variables.

A. 14. VARIABLES UTILISEES POUR EXPRIMER LES GRANDEURS SUPERFICIELLES f^Δ, s^Δ et u^Δ RAPPORTEES A L'UNITE DE SURFACE

Ces grandeurs caractérisant l'état intensif de la phase superficielle, il semble logique de n'utiliser que des variables intensives. Parmi celles apparaissant dans le système : $T, \rho', \rho'', \gamma, C'_1 \ldots C'_c, C''_1 \ldots C''_c, \Gamma_1 \ldots \Gamma_c$ les variables (A. 73) : $T, C'_1 \ldots C'_c, C''_1 \ldots C''_c, \Gamma_1 \ldots \Gamma_c$ sont en nombre suffisant, car si elles sont déterminées l'équilibre mécanique fixe: ρ', ρ'' et γ.

On aura par exemple :

$$f^\Delta = f^\Delta \left(T, C'_1 \ldots C'_c, C''_1 \ldots C''_c, \Gamma_1 \ldots \Gamma_c \right) \qquad \text{(A. 7}$$

La différentielle totale de f^Δ s'écrit alors :

$$df^\Delta = \frac{\partial f^\Delta}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial f^\Delta}{\partial \Gamma_i} + \sum_i \frac{\partial f^\Delta}{\partial C'_i} dC'_i + \sum_i \frac{\partial f^\Delta}{\partial C''_i} dC''_i \qquad \text{(A. 74)}$$

Defay et Prigogine {A. 12} posent par définition :

$$\frac{\partial f^\Delta}{\partial \Gamma_i} = \mu_i^\Delta \qquad \text{(A. 75)}$$

$$\frac{\partial f^\Delta}{\partial C'_i} = \varepsilon'_i \qquad \text{(A. 76)}$$

$$\frac{\partial f^\Delta}{\partial C''_i} = \varepsilon''_i \qquad \text{(A. 77)}$$

Par leur définition même, on voit que μ_i^Δ, ε'_i et ε''_i sont des grandeurs physiques intensives, définissables en tout point de la surface.
μ_i^Δ est appelé potentiel chimique ordinaire du constituant i adsorbé.
ε'_i et ε''_i sont appelés potentiels chimiques latéraux du constituant i, pour rappeler qu'il donnent la mesure de l'influence sur l'énergie libre superficielle de la concentration de i de chaque côté de la surface. Pour relier ces quantités nouvelles à celles utilisées précédemment ($\overline{\mu_i}^\Delta$, $\overline{\mu'_i}$, $\overline{\mu''_i}$, μ'_i, μ''_i) il est nécessaire d'établir des relations entre les dérivées partielles de la fonction f^Δ dans l'un et l'autre système de variables; f^Δ est donc défini par :

$$f^\Delta = f^\Delta (T, C'_1 \ldots C', C''_1 \ldots C'', \Gamma_1 \ldots \Gamma_c) \qquad \text{(A. 73)}$$

ou par :

$$f^\Delta = f^{\Delta *} (T, V', V'', A, n'_1 \ldots n'_c, n''_1 \ldots n''_c, n_1^\Delta \ldots n_c^\Delta) \qquad \text{(A. 25)}$$

L'astérisque indiquant toujours que l'on se trouve dans le système des variables (A. 25).
Le passage des variables utilisées dans (A. 73) à celles utilisées dans (A. 25) se fait facilement en remarquant que :

(A.5) $C'_i = \frac{n'_i}{V'}$, (A.6) $C''_i = \frac{n''_i}{V''}$ et (A.7) $\Gamma_i = \frac{n_i^\Delta}{A}$

Il est également aisé d'établir les relations existant entre les dérivées partielles de f^Δ exprimées dans l'un et l'autre système de variables, en utilisant l'identité :

$$\frac{\partial f}{\partial g(u,v,w)} = \frac{\partial f}{\partial u} \times \frac{du}{dg} + \frac{\partial f}{\partial v} \times \frac{dv}{dg} + \frac{\partial f}{\partial w} \times \frac{dw}{dg}$$

En conséquence n'interviendront dans les calculs que des quantités du type dC'_i/dV' que les relations (A. 5), (A. 6) ou (A. 8) permettent de déterminer directement.
On trouve les relations (A. 78) a, b, c, d, e, f, g.

a) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial T} = \frac{\partial f^{A}}{\partial T}$$

b) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial V'} = \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial C'_i} \times \frac{dC'_i}{dV'} = \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial C'_i} \times \frac{-n'_i}{V'^2} = -\frac{1}{V'} \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial C'_i} C'_i$$

c) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial V''} = \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial C''_i} \times \frac{dC''_i}{dV''} = \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial C''_i} \times \frac{-n''_i}{V''^2} = -\frac{1}{V''} \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial C''_i} C''_i$$

d) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial A} = \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial \Gamma_i} \times \frac{d\Gamma_i}{dA} = \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial \Gamma_i} \times \frac{-\Gamma_i}{A^2} = -\frac{1}{A} \sum_i \frac{\partial f^{A}}{\partial \Gamma_i} \Gamma_i$$

e) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial n_i^A} = \frac{\partial f^{A}}{\partial \Gamma_i} \times \frac{d\Gamma_i}{dn_i^A} = \frac{1}{A} \frac{\partial f^{A}}{\partial \Gamma_i}$$

(A. 78)

f) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial m'_i} = \frac{\partial f^{A}}{\partial C'_i} \times \frac{dC'_i}{dm'_i} = \frac{1}{V'} \frac{\partial f^{A}}{\partial C'_i}$$

g) $$\frac{\partial f^{A*}}{\partial m''_i} = \frac{\partial f^{A}}{\partial C''_i} \times \frac{dC''_i}{dm''_i} = \frac{1}{V''} \frac{\partial f^{A}}{\partial C''_i}$$

A. 15. FORMULES FONDAMENTALES EXPRIMEES A L'AIDE DE VARIABLES INTENSIVES

La combinaison des relations (A. 71) et(A. 78) jointe à l'utilisation des notations (A. 75) et (A. 76) et(A. 77) conduit aux résultats très importants suivants:

(A.71 a) et (A.78 a) $\Longrightarrow$

$$\boxed{\frac{\partial f^{A}}{\partial T} = -p^{A}}$$

(A. 79)

(A.71 b) et (A.78 b) $\Longrightarrow$

(A.71 c) et (A.78 c) $\Longrightarrow$

$$\boxed{\sum_i \varepsilon'_i C'_i = 0 \qquad \sum_i \varepsilon''_i C''_i = 0}$$

(A. 80)

(A.71 d) } (A.78 d) $\Longrightarrow$ $\boxed{\gamma = f^{\Delta} - \sum_i \mu_i^{\Delta} \Gamma_i}$ (A. 81)

(A.71 e) } (A.78 e) $\Longrightarrow$ $\overline{\mu}_i^{\Delta} = \mu_i^{\Delta}$

(A.71 f) } (A.78 f) $\Longrightarrow$ $\overline{\mu'_i} = \mu'_i + \frac{A}{V'} \varepsilon'_i$ (A. 82)

(A.71 g) } (A.78 g) $\Longrightarrow$ $\overline{\mu''_i} = \mu''_i + \frac{A}{V''} \varepsilon''_i$

- L'équation (A. 79) combinée à (A. 75) , (A. 76), (A. 77) conduit à l'expression de la différentielle totale de f^{Δ}, soit :

$$df^{\Delta} = -s^{\Delta} dT + \sum_i \mu_i^{\Delta} d\Gamma_i + \sum_i \varepsilon'_i dC'_i + \sum_i \varepsilon''_i dC''_i \qquad \text{(A. 83)}$$

- Une conséquence remarquable des équations (A. 80) est qu'elles établissent l'absence de potentiels chimiques latéraux dans les systèmes à un seul constituant. Si le constituant i est seul dans la phase (1), sa concentration n'y est pas nulle et $\varepsilon'_i C'_i = 0$ se réduit à $\varepsilon'_i = 0$.
- L'équation (A. 81) relie la tension superficielle γ à l'énergie libre relative à une unité de surface f^{Δ}. Elle montre qu'on ne peut pas, en général, confondre ces deux quantités.
- Les équations (A. 82) expriment les potentiels chimiques complets en fonction des grandeurs intensives que sont les potentiels chimiques latéraux. Elles montrent notamment, par la présence des rapports géométriques $\frac{A}{V'}$ et $\frac{A}{V''}$, que les potentiels chimiques complets $\overline{\mu'_i}$ et $\overline{\mu''_i}$ ne sont pas des fonctions purement intensives.

A. 16. EXPRESSION DE L'ENERGIE LIBRE SUPERFICIELLE u^{Δ}

La combinaison de (A. 14) et (A. 15) conduit à : $f^{\Delta} = u^{\Delta} - T s^{\Delta}$

avec $f^{\Delta} = \gamma + \sum_i \mu_i^{\Delta} \Gamma_i$ on parvient à : (A. 81)

$$u^{\Delta} = T s^{\Delta} + \gamma + \sum_i \mu_i^{\Delta} \Gamma_i$$

Multiplions les deux membres par A. Nous obtenons :

$$U^{\Delta} = TS^{\Delta} + \gamma A + \sum_i n_i^{\Delta} \mu_i^{\Delta} \qquad \text{(A. 84)}$$

Notons que cette forme est l'analogue de la forme classique d'une phase volumique :

$$U' = TS' - p'V' + \sum_i n'_i \mu'_i \qquad \text{(A. 85)}$$

A. 17. LOI DE VARIATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Différencions (A. 81) $\gamma = f^{\rho} - \sum_i \Gamma_i \mu_i^{\Delta}$

Il vient :

$$d\gamma = df^{\Delta} - \sum_i \Gamma_i \, d\mu_i^{\rho} - \sum_i \mu_i^{\Delta} \, d\Gamma_i \qquad \text{(A. 86)}$$

avec :

$$df^{\Delta} = -s^{\Delta} dT + \sum_i \mu_i' \, d\Gamma_i + \sum_i \varepsilon_i' \, dC_i' + \sum_i \varepsilon_i'' \, dC_i'' \qquad \text{(A. 83)}$$

D'où :

$$\boxed{d\gamma = -s^{\Delta} dT - \sum_i \Gamma_i \, d\mu_i^{\rho} + \sum_i \varepsilon_i' \, dC_i' + \sum_i \varepsilon_i'' \, dC_i''} \qquad \text{(A. 87)}$$

Cette relation n'est autre que la formule généralisée de l'équation de Gibbs. Elle demeure valable même si le système n'est pas en équilibre physico-chimique.

A. 18. CONDITIONS D'EQUILIBRE PHYSICO-CHIMIQUE D'UN SYSTEME

Notre système, déjà considéré comme étant en équilibre mécanique et thermique, sera en équilibre complet si toutes les affinités d'adsorption et de réaction chimique, telles qu'elles ont été définies dans le paragraphe A. 8, sont nulles. Le système est alors en équilibre, puisque toutes les transformations infinitésimales réalisables à partir de cet état sont réversibles ; le terme $d Q'$ de la relation(A. 45) est alors nul ou très petit.
Laissons de côté l'équilibre relatif aux réactions chimiques,(il conduirait à la loi d'action de masse), et considérons simplement un système dans lequel n'interviennent, du point de vue physico-chimique, que les phénomènes d'adsorption. Les affinités d'adsorption sont définies par l'équation (A. 58):

et les équations :

$$\alpha_i' = n_i'^{o} - n_i' \qquad \text{(A. 27)}$$

$$\alpha_i'' = n_i''^{o} - n_i'' \qquad \text{(A. 28)}$$

$$\alpha_i' + \alpha_i'' = n_i^{\Delta} - n_i^{\Delta o} \qquad \text{(A. 29)}$$

expriment que α_i' est une fonction des variables n_i' et n_i^{Δ}, et α_i'' est une fonction des variables n_i'' et n_i^{Δ}.
Il vient :

$$A_i' = \frac{\partial F}{\partial \alpha_i'} = -\frac{\partial F}{\partial n_i'}\frac{dn_i'}{d\alpha_i'} - \frac{\partial F}{\partial n_i^{\Delta}}\frac{dn_i^{\rho}}{d\alpha_i} = \frac{\partial F}{\partial n_i'} - \frac{\partial F}{\partial n_i^{\Delta}}$$

$$A_i'' = \frac{\partial F}{\partial \alpha_i''} = -\frac{\partial F}{\partial n_i''}\frac{dn_i''}{d\alpha_i''} - \frac{\partial F}{\partial n_i^{\rho}}\frac{dn_i^{\rho}}{d\alpha_i''} = \frac{\partial F}{\partial n_i''} - \frac{\partial F}{\partial n_i^{\Delta}}$$

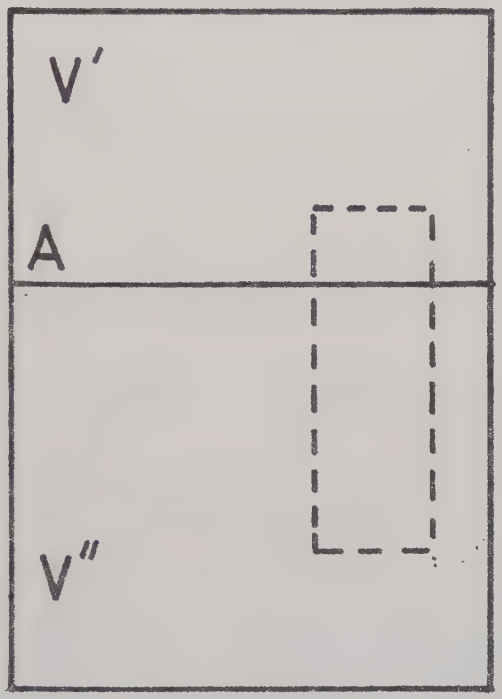


FIGURE A.5

Soit d'après (A. 61) donnant la définition des potentiels chimiques complets :

$$A'_i = \overline{\mu'_i} - \overline{\mu_i^\Delta}$$
$$A''_i = \overline{\mu''_i} - \overline{\mu_i^\Delta} \qquad \text{(A. 88)}$$

Lorsque l'équilibre est réalisé : $A'_i = A''_i = 0$

soit : $\overline{\mu'_i} = \overline{\mu''_i} = \overline{\mu_i^\Delta} \quad \forall i$ (A. 89)

L'utilisation de la relation (A.82)

$$\overline{\mu'_i} = \mu'_i + \frac{A}{V'}\varepsilon'_i$$
$$\overline{\mu''_i} = \mu''_i + \frac{A}{V''}\varepsilon''_i$$
$$\overline{\mu_i^\Delta} = \mu_i^\Delta$$

conduit à : $$\mu'_i + \frac{A}{V'}\varepsilon'_i = \mu_i^\Delta = \mu''_i + \frac{A}{V''}\varepsilon''_i \qquad \text{(A. 90)}$$

Si le système est en équilibre, il est naturel d'admettre que toute portion isolée par la pensée est en équilibre (voir figure). Or les quantités μ'_i, μ''_i ε'_i et ε''_i sont des grandeurs intensives, alors que les quantités correspondant à: $\frac{A}{V'}$ et $\frac{A}{V''}$ sont des grandeurs extensives qui ne devraient donc pas figurer dans les relations d'équilibre . En conséquence à l'équilibre : $\varepsilon'_i = \varepsilon''_i = 0$

et $$\mu'_i = \mu_i^\Delta = \mu''_i \qquad \text{(A. 91)}$$

A. 19. FORMULE D'ADSORPTION DE GIBBS

Dans le cas de systèmes en équilibre, l'expression de la loi de variation de la tension superficielle (A. 86) se réduit à :

$$d\gamma = -s^\Delta dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \qquad \text{(A. 92)}$$

dans laquelle μ_i désigne $\mu'_i = \mu_i^\Delta = \mu''_i$

Le problème consiste a exprimer les adsorptions relatives des divers constituants par rapport à l'un d'entre eux, choisi à l'avance. Nous avons vu en effet dans le paragraphe A. 4 que l'adsorption relative Γ_{i1} du constituant i par rapport au constituant 1 était une grandeur physique, à l'inverse de l'adsorption du constituant Γ_i laquelle dépend directement du choix de la surface de division.

Exprimons l'énergie interne de la phase volumique prime soit (A.85) :

$$U' = TS' - pV' + \sum_i n'_i \mu_i$$

et à partir de (A. 63), en utilisant : $dU' = dF' + TdS' + S'dT$

il vient $$dU' = TdS' - p'dV' + \sum_i \mu_i dn'_i \qquad \text{(A. 93)}$$

La différentielle de (A. 85) comparée à (A. 93) conduit à l'équation de Gibbs

$$S'dT - V'dp' + \sum_i n'_i d\mu_i = 0 \qquad \text{(A. 94)}$$

Soit en divisant par V' :

$$s'dT - dp' + \sum_i C'_i d\mu_i = 0 \qquad \text{(A. 95)}$$

On obtiendrait de la même façon pour la phase seconde :

$$s''dT - dp'' + \sum_i C''_i d\mu_i = 0 \qquad \text{(A. 96)}$$

et en combinant (A. 95)et (A. 96) :

$$(s'-s'')dT - (dp'-dp'') + \sum_i (C'_i - C''_i)d\mu_i = 0 \qquad \text{(A. 97)}$$

En limitant le problème aux surfaces planes, il vient $p' = p''$ soit $dp' = dp''$, et (A. 97) conduit à :

$$(s'-s'')dT + \sum_i (C'_i - C''_i)d\mu_i = 0 \qquad \text{(A. 98)}$$

Exprimons $d\mu_1$ à partir de(A.98)

$$d\mu_1 = -\frac{s'-s''}{C'_1 - C''_1}dT - \sum_{i=2}^{c} \frac{C'_i - C''_i}{C'_1 - C''_1} d\mu_i$$

en introduisant cette valeur dans (A. 92) écrite sous la forme :

$$d\gamma = -s^s dT - \Gamma_1 d\mu_1 - \sum_{i=2}^{c} \Gamma_i d\mu_i$$

Nous obtenons :

$$d\gamma = -\left(s^s - \Gamma_1 \frac{s'-s''}{C'_1 - C''_1}\right)dT - \sum_{i=2}^{c}\left(\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{C'_i - C''_i}{C'_1 - C''_1}\right)d\mu_i \qquad \text{(A. 99)}$$

Nous reconnaissons dans le coefficient de dT, l'entropie superficielle relative par rapport au constituant 1 défini par la relation(A.24),et dans le coefficient de $d\mu_i$, une somme de termes correspondant à des adsorptions relatives Γ_{i1} définies par la relation(A. 19) .
Compte tenu de ces identifications nous aboutissons finalement à la relation :

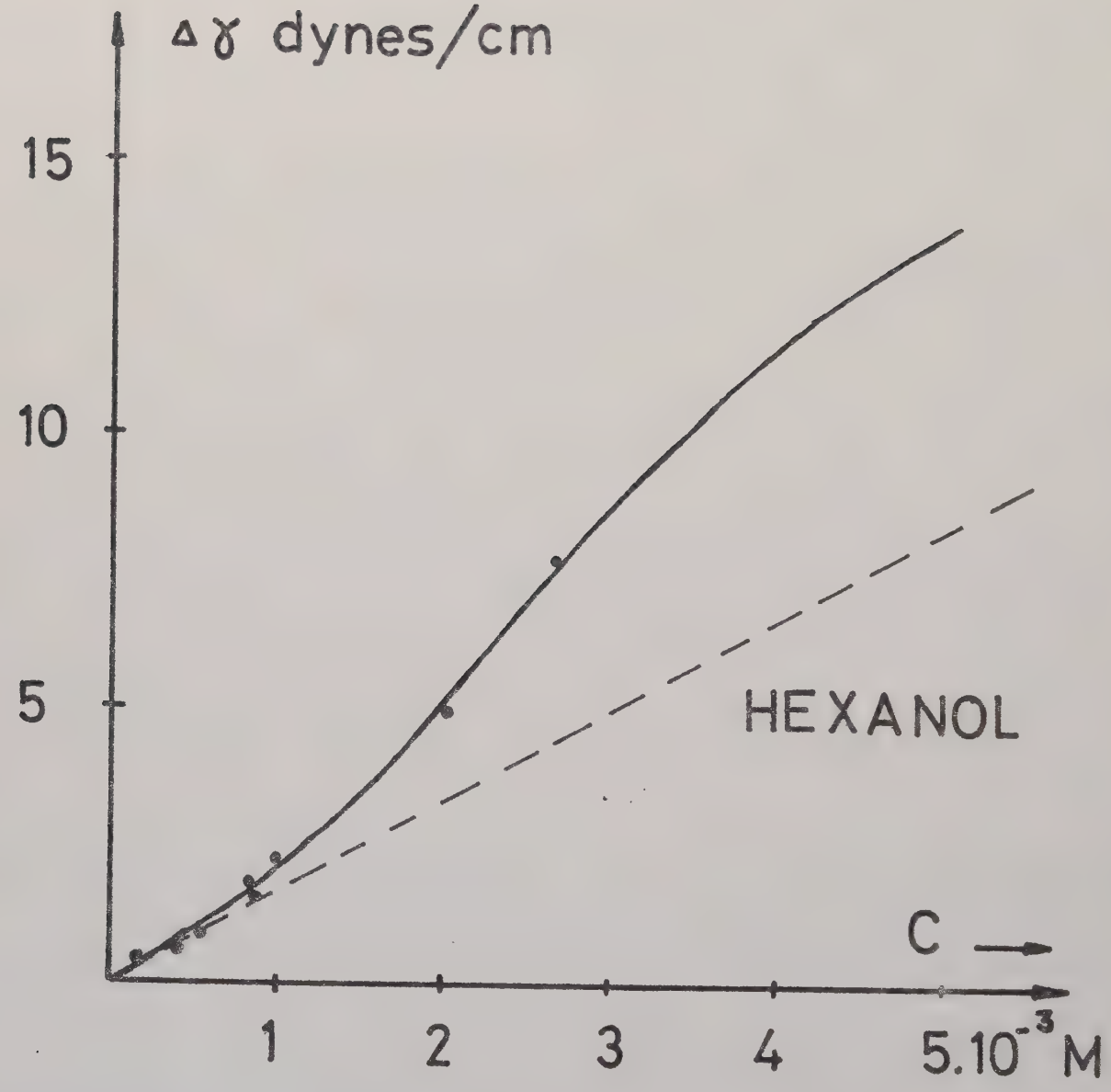
$$d\gamma = -s^s_1 dT - \sum_{i=2}^{c} \Gamma_{i1} d\mu_i \qquad \text{(A.100)}$$

qui constitue la formule d'adsorption de Gibbs (relative aux surfaces planes).

A. 20. APPLICATION DE LA FORMULE DE GIBBS. SYSTEMES A DEUX CONSTITUANTS

Pour un tel système l'équation de Gibbs s'écrit :

$$d\gamma = -s^s_1 dT - \Gamma_{21} d\mu_2 \qquad \text{(A.101)}$$



Courbe d'adsorption de l'hexanol
á 25°C

FIGURE A.6

Si le constituant 2 est le soluté, son potentiel chimique correspond à :

$$\mu_2 = \mu_o(T) + RT \ln a \qquad (A.102)$$

(a représente l'activité du soluté, et $\mu_o(T)$ un coefficient dépendant de la température).
A température constante :

$$d\gamma = -\Gamma_{21} RT \, d\ln a$$

$$\Gamma_{21} = -\frac{1}{RT}\frac{d\gamma}{d\ln a} \text{ ou } \Gamma_{21} = -\frac{a}{RT}\frac{d\gamma}{da} \qquad (A.103)$$

A titre d'exemple, considérons les résultats expérimentaux obtenus par J. GUASTALLA et Coll. {A.13}, et relatifs à l'abaissement de la tension superficielle de l'eau dû à l'addition de faibles quantités d'hexanol. Sur la figure A.6 , $\Delta\gamma$ représente la différence entre les valeurs des tensions superficielles correspondant respectivement à l'eau distillée pure et à une solution d'hexanol de concentration c dans l'eau distillée. La courbe - traits pleins - donne les variations de $\Delta\gamma$ en fonction de c . Tous les essais ont été réalisés à 25°C.

Considérons le point correspondant à $c = 2.\ 10^{-3}\ M$ .La pente de la courbe en ce point est égale à $\frac{d\gamma}{dc} = 3,2 \quad 10^3$ avec les unités utilisées sur le graphe.
La concentration du soluté étant faible, nous confondrons activité et concentration du soluté.
Dans le système C. G. S. : (avec $R = 8,32\ 10^7$ erg/°K/mole et $T = 298$°K)

$$a\frac{d\gamma}{da} = -\ 2.10^{-3} \times 3,2 .10^3 = -\ 6,4 \text{ dynes}$$

Ce résultat conduit à : $\Gamma_{21} = 2,57.10^{-10}$ mole /cm^2
Soit un excés dans la couche de une molécule d'hexanol pour une interface correspondant à 75 Å^2.
Une vérification de l'équation d'adsorption de Gibbs consisterait dans ce cas à raser et recueillir une mince pellicule à la surface de la solution (épaisseur de 0,05 à 0,1 mm) et à analyser le produit recueilli. On pourrait alors déterminer l'adsorption relative Γ_{21} en utilisant la relation (A. 21), et comparer ainsi le résultat obtenu à celui calculé plus haut.
Cette technique est dite "méthode microtomique de Mc Bain et Humphreys" {A. 14}.
Les résultats obtenus par ces auteurs à partir de solutions aqueuses ont permis de vérifier la validité de l'équation d'adsorption de Gibbs.
Dans le cas de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un liquide, la relation (A.103) prend la forme :

$$\Gamma_{21} = -\frac{f_2}{RT}\frac{d\gamma}{df_2} \qquad (A.104)$$

(f_2 représente la fugacité du gaz considéré ; sa valeur s'identifie à celle de la pression lorsque celle-ci est faible).

A. 21. INFLUENCE DE LA COURBURE SUR LA TENSION DE VAPEUR DANS LE CAS D'UN CORPS PUR

Soit un corps pur en équilibre avec sa vapeur. Convenons d'appeler phase prime le liquide et phase seconde la vapeur. Précisons les conditions d'équilibre.

Les conditions d'équilibre sont :

1°) - équilibre mécanique $p' - p'' = \frac{2\gamma}{r}$ (A.

dans (A. 26), r est positif si le liquide est situé du côté concave de la surface et négatif dans le cas contraire.

2°) - équilibre physico-chimique $p' = p'' = p^{\Delta}$ (A.

Au cours d'un déplacement de l'équilibre :

$$dp' - dp'' = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad \text{(A.}$$

et : $dp'' = dp'$ (A.

Le comportement de chacune des phases relève toujours de l'équation de Gibbs Duhem (A. 94) :

$$S' dT - V' dp' + n' d\mu' = 0$$

en posant $\mathcal{S}'_m = \frac{S'}{n'}$ et $V'_m = \frac{V'}{n'}$ il vient $\mathcal{S}'_m dT + V_m dp' + d\mu' = 0$ (A.

($\mathcal{S}'_m$ et V'_m représentant l'entropie molaire et le volume molaire dans la phase prime).

A la phase vapeur (phase seconde), correspond une relation semblable :

$$\mathcal{S}''_m dT + V''_m dp'' + d\mu'' = 0 \quad \text{(A.}$$

La combinaison de (A.106) (A.107) et (A.108) à température constante (dT = 0), conduit à :

$$V'_m dp' = V''_m dp'' \quad \text{(A.}$$

soit $$dp' = \frac{V''_m}{V'_m} dp''$$

et $$dp' - dp'' = \frac{V''_m - V'_m}{V'_m} dp''$$

Négligeons le volume molaire du liquide V'_m devant le volume molaire de sa vapeur V''_m. Nous obtenons :

$$dp' - dp'' = \frac{V''_m}{V'_m} dp'' \quad \text{(A.}$$

Cette relation combinée à (A.115) permet d'écrire :

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{V''_m}{V'_m} dp'' \quad \text{(A.}$$

Si on considère la vapeur comme un gaz parfait :

$$V''_m = \frac{RT}{p''} \quad \text{(A.}$$

On aboutit finalement à :

$$d\left(\frac{2\gamma}{r}\right) = \frac{RT}{V'_m} \frac{dp''}{p''} \quad \text{(A.}$$

Dans cette équation p'' représente la pression de vapeur saturante du liquide. Soit p''_o la valeur de cette pression lorsque la surface est plane (r est infini $\frac{1}{r} = 0$). Nous pouvons considérer qu'à température constante, le système évolue

par une succession d'états d'équilibre jusqu'à ce que la valeur p" de la pression soit atteinte (pour une courbure moyenne égale à r). Nous pouvons relier p" à r en intégrant l'équation (A.113) ; γ est alors considérée comme une constante tout au long de cette transformation.

(A.113) s'écrit :

$$2\gamma \cdot d\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{RT}{V'_m} \quad d(\log p'')$$

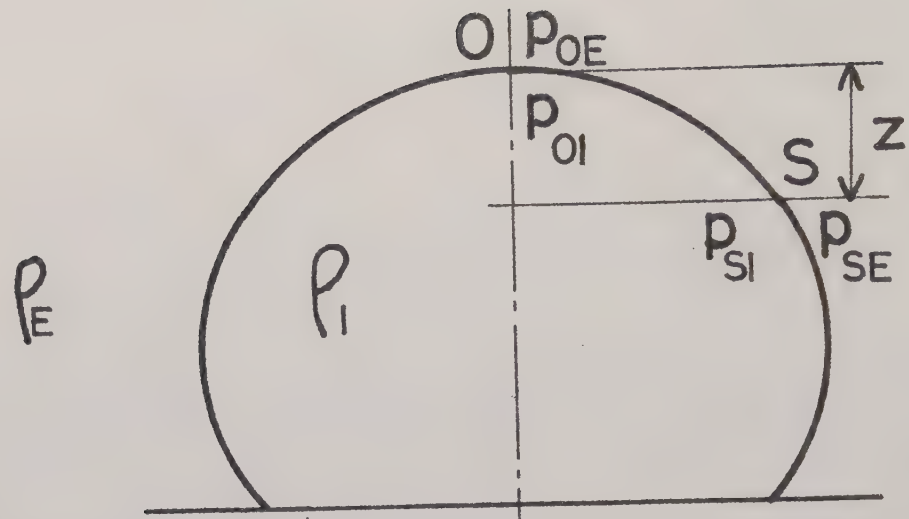
l'intrégration conduit à :

$$2\gamma \left[\frac{1}{r}\right]_{1/r=0}^{1/r} = \frac{RT}{V'_m} \left[\log p''\right]_{p''=p''_0}^{p''}$$

soit :

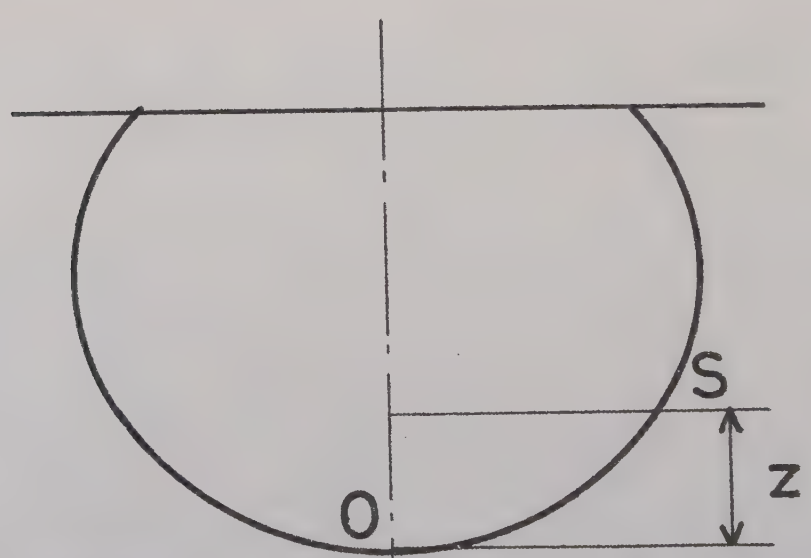
$$\boxed{\log \frac{p''}{p''_0} = \frac{2\gamma}{r} \frac{V'_m}{RT}} \qquad \text{(A.114}$$

avec $r > 0$ si le liquide est du côté concave de la surface
et $r < 0$ si le liquide est du côté convexe de la surface.
L'équation (A.114) avait été établie en considérant l'équilibre mécanique du système. (voir § 1.14)



Profil situe en dessous du point O

FIGURE B-1



Profil situe en dessus du point O

FIGURE B-2

NNEXE B ETUDE MATHEMATIQUE DES MENISQUE A AXE DE SYMETRIE VERTICAL

B. 1. ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DE BASHFORTH ET ADAMS

BASHFORTH et ADAMS signalent l'existence, à la surface des ménisques à axe de symétrie vertical, d'un point géométrique très particulier. Il s'agit du "point extrèmum O" situé sur l'axe de symétrie du ménisque. Ce point peut être le plus élevé (figure B. 1) ou le plus bas du ménisque (figure B. 2). Tous les rayons de courbure à la surface sont égaux au point O. Soit b leur valeur.
Un point S quelconque du profil sera repérable par rapport à O, par la distance z, (toujours positive) qui sépare O du plan horizontal contenant S. Nous conviendrons d'appeler "intérieur du ménisque" le volume fini situé du côté concave du profil. Le centre de courbure de la surface au point O se trouve à l'intérieur du ménisque . A proximité du point O, la pression p_{OI} à l'intérieur du ménisque, est supérieure à celle p_{OE} à l'extérieur. Soit Δp_0 la quantité positive :

$$\Delta p_0 = p_{OI} - p_{OE} \qquad \text{(B. 1)}$$

La loi de LAPLACE (1. 16): $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ permet d'exprimer Δp_0. Il vient :

$$\Delta p_0 = \gamma \left(\frac{1}{b} + \frac{1}{b} \right)$$

$$\Delta p_0 = \frac{2\gamma}{b} \qquad \text{(B. 2)}$$

A proximité du point S, soient p_{SI} la pression à l'intérieur du ménisque, et p_{SE} la pression à l'extérieur.
Posons : $\Delta p_S = p_{SI} - p_{SE}$ (B. 3)

Soient ρ_I la densité du fluide situé à l'intérieur du ménisque, et ρ_E la densité du fluide situé à l'extérieur. p_{SI} et p_{SE} s'expriment par :

$$p_{SI} = p_{OI} + \varepsilon \rho_I g z \qquad \text{(B. 4)}$$

$$p_{SE} = p_{OE} + \varepsilon \rho_E g z \qquad \text{(B. 5)}$$

ε est égal à + 1 si le point S se trouve au dessous du point O (figure B. 1), et

à - 1 si le point S se trouve au dessus du point O (figure B. 2).
On relie Δp_S à Δp_0 en combinant les équations (B. 1) à (B. 5).

Ainsi :

$$\Delta p_S = p_0 + \Delta p_0 + \varepsilon \rho_I g z - (p_0 + \varepsilon \rho_E g z) \quad \text{(B.}$$

ou :

$$\Delta p_S = \Delta p_0 + \varepsilon (\rho_I - \rho_E) g z \quad \text{(B.}$$

L'équation de LAPLACE (1. 16) s'écrit au point S :

$$\Delta p_S = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \text{(B.}$$

Combinons (B. 2), (B. 7) et (B. 8). Nous obtenons :

$$\frac{2\gamma}{b} + \varepsilon (\rho_I - \rho_E) g z = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad \text{(B.}$$

R_1 et R_2 sont deux rayons de courbure orthogonaux à la surface au point S. BASHFORTH et ADAMS conviennent de choisir R_1 dans le plan de la figure d'une coupe axiale du ménisque et l'appelle R . R est donc, en tout point S, le rayo de courbure des profils représentés figures B. 1 et B. 2 .
Le rayon de courbure orthogonal, R_2, doit avoir son centre sur la normale au profil au point S. Cette normale coupe l'axe de sysmétrie au point P. PS cons titue le rayon de courbure R_2. En effet, lors d'une rotation de PS autour de l'axe de symétrie, le point S engendre un cercle situé entièrement sur la surface du ménisque. Soient x la distance du point S à l'axe de symétrie, et ϕ l'angle $\widehat{OPS}$:

$$R_2 = PS = \frac{x}{\sin \phi} \quad \text{(B.}$$

L'équation (B. 9) s'écrit :

$$\frac{2\gamma}{b} + \varepsilon (\rho_I - \rho_E) g z = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{\sin \phi}{x}\right) \quad \text{(B.}$$

Multiplions les deux membres par b/γ :

$$2 + \varepsilon (\rho_I - \rho_E) \frac{b g z}{\gamma} = \frac{1}{\frac{R}{b}} + \frac{\sin \phi}{\frac{x}{b}} \quad \text{(B}$$

Posons :

$$\beta = \varepsilon (\rho_I - \rho_E) \frac{b^2 g}{\gamma} \quad \text{(B.}$$

Nous obtenons :

$$\boxed{2 + \beta \frac{z}{b} = \frac{1}{\frac{R}{b}} + \frac{\sin \phi}{\frac{x}{b}}} \quad \text{(B.}$$

Dans cette équation les distances z, x et b sont des quantités essentiellement positives. De par sa définition, ϕ est toujours compris entre 0 et 180 ° et sin ϕ est toujours positif.
R, rayon de courbure au profil, est positif si le centre de courbure se trouve à l'intérieur du ménisque et négatif dans le cas contraire. β, défini par l'équation (B. 13) est du même signe que la quantité $\varepsilon\ (\rho_I - \rho_E)$ et peut être positif ou négatif.
ε a été défini plus haut comme égal à + 1 si le point 0 est le point le plus haut du ménisque et égal à - 1 si le point 0 est le point le plus bas du ménisque. $\rho_I - \rho_E$ est positif si le fluide à l'intérieur du ménisque est plus dense que le fluide extérieur, et négatif dans le cas contraire.
Le tableau B. 1 récapitule les signes de ε et $\rho_I - \rho_E$ dans les cas de la figure 1. 15. Ceux de β s'en déduisent aisément.

	ε	$\rho_I - \rho_E$	β
Cas A : Bulle captive	- 1	< 0	> 0
Cas B : Goutte pendante	- 1	> 0	< 0
Cas C : Goutte déposée	+ 1	> 0	> 0
Cas D : Bulle émergente	+ 1	< 0	< 0

TABLEAU B. 1

β est donc positif si le fluide situé au dessous du point 0 est le plus dense, et négatif dans le cas contraire. Les ménisques pour lesquels β est positif présentent, à priori, un caractère plus stable.

Quelles particularités présente l'équation (B. 14) ?
Dans cette équation dite de BASHFORTH et ADAMS, β et b sont deux paramètres très intéressants :

1°) β définit la forme du ménisque. Considérons en effet deux ménisques homothétiques dans un rapport k. β et β' jouant le rôle des paramètres, l'équation relative à chacun des ménisques prend les formes suivantes :

$$2 + \beta \frac{z}{b} = \frac{1}{\frac{R}{b}} + \frac{\sin \phi}{\frac{x}{b}} \qquad \text{(B. 15)}$$

et :

$$2 + \beta' \frac{kz}{kb} = \frac{1}{\frac{kR}{kb}} + \frac{\sin \phi}{\frac{kx}{kb}} \qquad \text{(B. 16)}$$

desquelles on déduit $\beta = \beta'$ (les deux ménisques étant homothétiques, l'angle ϕ est conservé).

2°) b est un paramètre de taille.
Soient b_1 et b_2 leurs rayons de courbure respectifs au sommet 0 de chacune d'entre elles. b_1 et b_2 doivent satisfaire :

$$b_1 = k b_2 \qquad \text{(B. 17)}$$

les deux gouttes sont donc homothétiques dans le rapport b_1/b_2.
Les points S_1 (x_1, z_1) et S_2 (x_2, z_2) se correspondent.

Il en résulte que :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{z_1}{z_2} = \frac{R_1}{R_2} = \frac{b_1}{b_2} \qquad \text{(B. 18)}$$

On écrira aussi :

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{b_1}{b_2}\right)^3 \qquad \text{(B. 19)}$$

si V_1 et V_2 sont les volumes des deux ménisques considérés.

B. 2. CALCUL DU VOLUME D'UN MENISQUE A AXE DE SYMETRIE VERTICAL

Calculons le volume correspondant à la zone hachurée de la figure B. 3. Ce volume est celui limité par un plan horizontal repéré par la distance OH = z.
Distinguons les trois parties a, b, et c de ce calcul.

a) Isolons par la pensée, le volume que l'on veut calculer. La résultante des forces extérieures qu'il faudrait lui appliquer pour le maintenir en équilibre doit compenser son poids :

$$W = V \rho_I g \qquad \text{(B. 20)}$$

Ces forces extérieures représentées sur la figure B. 4, comprennent :

- la tension interfaciale γ qu'il faudrait appliquer sur tout le périmètre de discontinuité de la surface pour la maintenir en équilibre; soit $\vec{F}_S$ la résultante verticale correspondante.
- les forces de pression exercées par le fluide de densité ρ_E sur la calotte du ménisque. Soit $\vec{F}_{p2}$ leur résultante verticale.
- les forces de pression exercées par le fluide de densité ρ_I et s'exerçant sur la surface plane circulaire de coupure. Soit $\vec{F}_{p1}$ leur résultante verticale.

La condition d'équilibre s'exprime par la relation :

$$-\vec{W} = \vec{F}_S + \vec{F}_{p2} + \vec{F}_{p1} \qquad \text{(B. 21)}$$

b) $\vec{F}_{p2}$ est la plus difficile à estimer de toutes ces forces. Pour cela, considérons maintenant dans un fluide homogène de densité ρ_E, une surface hypothétique fermée dont les limites correspondent exactement à celles du ménisque précédent (figure B. 5)

Rien ne serait modifié quant à la répartition des forces de pression sur la calotte et à leur résultante.
La résultante $\vec{F}'_{p1}$ correspondant à la partie plane serait toutefois différente de $\vec{F}_{p1}$.

La relation : $$\vec{F}_{p2} + \vec{F}'_{p1} = -\vec{W}' \qquad \text{(B. 22)}$$

exprime que le poids de liquide $W' = V \rho_E g$ (B. 23)

est équilibré par les forces de pression.

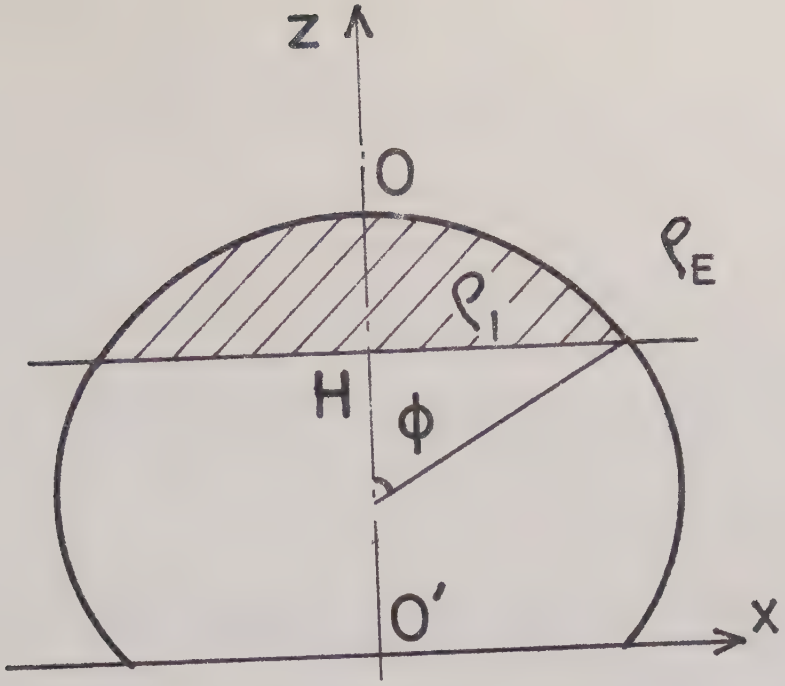
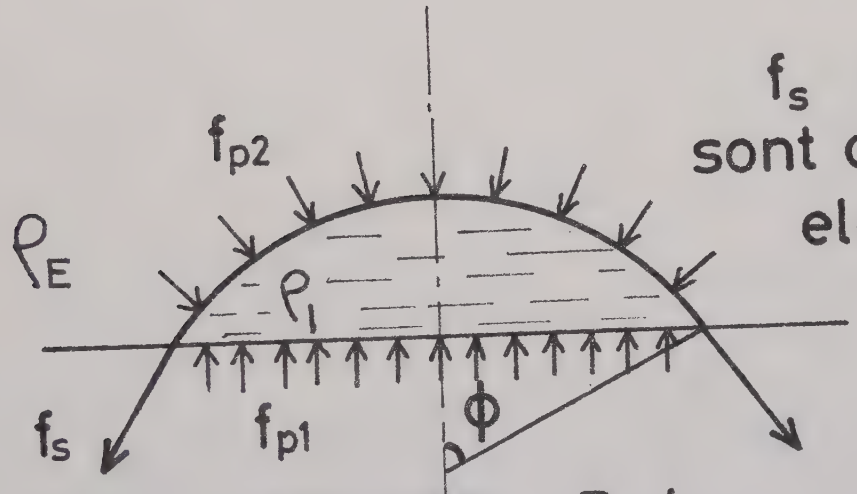


FIGURE B.3



f_s f_{p1} f_{p2}
sont des forc
elementaire

FIGURE B.4

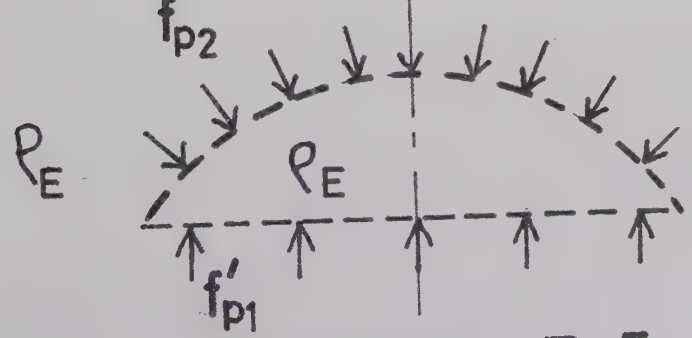


FIGURE B.5

Combinons avec (B. 21). Nous obtenons :

$$-\vec{W} = \vec{F}_s + \vec{F}_{p1} - \vec{F}'_{p1} - \vec{W}' \qquad \text{(B. 24)}$$

$$-(\vec{W} - \vec{W}') = \vec{F}_S + \vec{F}_{p1} - \vec{F}'_{p1} \qquad \text{(B. 25)}$$

c) considérons maintenant un axe vertical orienté vers le haut: Oz. Toutes les forces intervenant dans l'équation (B. 25) sont verticales. Nous sommes en droit d'écrire :

$$-(\bar{W} - \bar{W}') = \bar{F}_S + \bar{F}_{p1} - \bar{F}'_{p1} \qquad \text{(B. 26)}$$

Compte tenu des équations (B. 20) et (B. 21) et du fait que $\vec{W}$ et $\vec{W}'$ sont orientés vers le bas, l'équation précédente conduit à :

$$-(\bar{W} - \bar{W}') = V\rho_I g - V\rho_E g = V(\rho_I - \rho_E) g \qquad \text{(B. 27)}$$

L'examen de la figure B. 4 d'autre part, fournit la relation :

$$\left|\bar{F}_S\right| = 2\pi\gamma \cos\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) = 2\pi x \gamma \sin\phi \qquad \text{(B. 28)}$$

$\vec{F}_S$ est orienté vers le haut si $\varepsilon = -1$
$\vec{F}_S$ est orienté vers le bas si $\varepsilon = +1$

Aussi: $\bar{F}_S = -\varepsilon\, 2\pi x \gamma \sin\phi$ (B. 29)

On peut donc écrire :

$$\left|\bar{F}_{p1}\right| = \pi x^2 p_{SI} \qquad \text{(B. 30)}$$

$$\left|\bar{F}_{p2}\right| = \pi x^2 p_{SE} \qquad \text{(B. 31)}$$

soit, en utilisant (B. 1), (B.2), (B. 4) et (B. 5) nous obtenons :

$$\left|\bar{F}_{p1}\right| = \pi x^2 \left(p_{OE} + \frac{2\gamma}{b} + \varepsilon\rho_I g z\right) \qquad \text{(B. 32)}$$

$$\left|\bar{F}_{p2}\right| = \pi x^2 \left(p_{OE} + \varepsilon \rho_E g z\right) \qquad \text{(B. 33)}$$

$\vec{F}_{p1}$ et $\vec{F}_{p2}$ sont orientés vers le haut si $\varepsilon = +1$
$\vec{F}_{p1}$ et $\vec{F}_{p2}$ sont orientés vers le bas si $\varepsilon = -1$

$$\bar{F}p_1 = \varepsilon \pi x^2 \left(p_{OE} + \frac{2\gamma}{b} + \varepsilon \rho_I g z\right) \qquad \text{(B. 34)}$$

$$\bar{F}_{p2} = \varepsilon \pi x^2 \left(p_{OE} + \varepsilon \rho_E g z \right) \qquad \text{(B. 35)}$$

(1. 26) devient :

$$V (\rho_I - \rho_E) g = - \varepsilon 2 \pi x \gamma \sin \phi + \varepsilon \pi x^2 \left[\frac{2\gamma}{b} + \varepsilon (\rho_I - \rho_E) g z \right] \qquad \text{(B. 36)}$$

et en utilisant (1. 45) :

$$V (\rho_I - \rho_E) g = - \varepsilon 2 \pi x \gamma \sin \phi + \varepsilon \pi x^2 \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{\sin \phi}{x} \right)$$

soit :

$$V (\rho_I - \rho_E) g = \varepsilon \pi x^2 \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{\sin \phi}{x} \right)$$

D'où :

$$\boxed{V = \frac{\varepsilon \pi x^2 \gamma}{(\rho_I - \rho_E) g} \left(\frac{1}{R} - \frac{\sin \phi}{x} \right)} \qquad \text{(B. 37)}$$

Le deuxième membre de l'égalité (B. 37) est toujours positif.
L'utilisation de :

$$\frac{\beta}{\varepsilon b^2} = \left(\frac{\rho_I - \rho_E}{\gamma} \right) g \qquad \text{(B. 13)}$$

conduit à :

$$V = \varepsilon^2 \cdot \frac{\pi x^2 b^2}{\beta} \left[\frac{1}{R} - \frac{\sin \phi}{x} \right] \qquad \text{(B. 38)}$$

$\varepsilon^2 = 1$ car $\varepsilon = \pm 1$

$$\boxed{V = \frac{\pi x^2 b^2}{\beta} \left[\frac{1}{R} - \frac{\sin \phi}{x} \right]} \qquad \text{(B. 39)}$$

BIBLIOGRAPHIE

1.1. : N.K. ADAM *The physics and chemistry of surfaces*. 2ème Ed^{n}, Clarendon, Oxford (1938).

1.2. : R. HOUWINK Kolloid Z. 151, 143 (1957).

1.3. : J.F. PADDAY *Surface tension I* dans *Surface and colloid science*. Vol. 1, Ed. Egon Matijevic, Wiley Interscience (1969).

1.4. : R. VON EÖTVÖS Ann. Physik, 27, 448 (1886).

1.5. : J.D. VAN DER WAALS Z. Phys. Chem., 13, 657 (1894).

1.6. : E.A. GUGGENHEIM *Thermodynamics*. 4ème Ed^{n}, p. 195, North. Holland. Amsterdam (1959).

1.7. : K.R. ATKINS et Y. NARAHARA Phys. Rev., 138, A437 (1965).

1.8. : V.N. GRIGOR'EV et N.S. RUDENKO Chem. Abstr. 61, 12669^{e} (1964).

1.9. : D. STANSFIELD Proc. Phys. Soc., 72, 854 (1958).

1.10. : C.K. HERSH, A.B. BERGER et J.R.C. BROWN *Advances in chemistry*. Vol. 21, Am. Chem. Soc., Washington D.C., p. 22 (1959).

1.11. : A.J. LEADBETTER, D.J. TAYLOR et B. VINCENT Can. J. Chem., 42, 2930 (1964).

1.12. : C.C. ADDISON, W.E. ADDISON, D.H. KERRIDGE et J. LEWIS J. Chem. Soc. 1955 (1959).

1.13. : J.A. CAHILL et A.D. KIRSHENBAUM J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 206 (1964).

1.14. : I. LAUERMAN, G. METZGER et F. SAUERWALD Z. Physik. Chem., 216, 42 (1961).

1.15. : B.C. ALLEN Trans. Met. Soc., AIME, 227, 1175 (1963).

1.16. : J.P. FRAME, E. RHODES et A.R. UBBELOHDE Trans. Faraday Soc., 55, 2039 (1959).

1.17. : C.C. ADDISON et J.M. COLDREY J. Chem. Soc., 1961, 468.

1.18. : D.J. DONAHUE et F.E. BARTELL J. Phys. Chem., 56, 480 (1952).

1.19. : L.A. GIRIFALCO et R.J. GOOD J. Phys. Chem., 61, 904 (1957).

1.20. : E.B. BUTLER J. Phys. Chem., 67, 1419 (1963).

1.21. : F. NEUMANN *Volersungen über die theorie der capillarität*. Teubner-Leipzig (1894).

1.22. : N. FUCHS Kol. Zsch., 52, 262 (1930).

1.23. : F. BASHFORTH et J.C. ADAMS *An attempt to test the theory of capillary action*. Cambridge University Press and Deighton-Bell and C° (1892).

1.24. : B.E. BLAISDELL J. Math. Phys., 19, 186, 217 et 220 (1940).

1.25. : N.R. TAWDE et K.G. PARVATIKAR Ind. J. Phys., 32, 174 (1958).

1.26. : S. FORDHAM Proc. Roy. Soc., (London), 194A, 1 (1948).

1.27. : O.S. MILLS Brit. J. Appl. Phys., 4, 24 (1953).

1.28. : H.M. PRINCEN *Shape of interfaces, drops, and bubbles* dans *Surface and colloid science*. Vol. 2, Ed. Egon Matijevic, Wiley Interscience (1969).

1.29. : W. ANTONOFF J. Chem. Phys., 5, 372 (1907).

1.30. : R. DEFAY, I. PRIGOGINE, A. BELLEMANS, D.H. EVERETT *Surface tension and adsorption*. Longmans, London (1966).

1.31. : L.A. GIRIFALCO et R.J. GOOD J. Phys. Chem., 64, 561 (1960).

1.32. : F.M. FOWKES Advances in chemistry, 43, 99 (1964).

1.33. : J.F. PADDAY *Surface tension 2° Partie* dans *Surface and colloid science*. Vol. 1, Ed. Egon Matijevic, Wiley Interscience (1969).

1.34. : W. THOMSON (Lord Kelvin) Phil. Mag. (4), 42, 448 (1871).

1.35. : P. LAPLACE *Mécanique celeste*. Supplément au volume X (1806).

1.36. : D. TABOR *Gases, liquids and solids*. Penguin, Librairy of physical science, England (1969).

1.37. : R. DEFAY et I. PRIGOGINE *Tension superficielle et adsorption*. Ed. Desoer, Liège, Belgique (1951).

1.38. : L. LE BLAN Communication particulière (Juin 1974).

2.1. : J.W. GIBBS *On the equilibrium of heterogeneous substances* dans *The scientific papers of J.W. GIBBS*. Vol. 1, Dover Publications Inc., New York, pp. 55-353 (1961).

2.2. : R. DEFAY et I. PRIGOGINE *Tension superficielle et adsorption*. Chapitre VI et suivants, Ed. Desoer, Liège, Belgique (1951).

3.1. : J. GUASTALLA *Adhésion liquide solide et mouillage*. Bull. Soc. Chim., n° spécial colloque Mulhouse, pp. 3211-3217 (1970).

3.2. : R. DEFAY et I. PRIGOGINE *Tension superficielle et adsorption*. Ed. Desoer, Liège, p. 10 (1951).

3.3. : H. UDIN, A.J. SCHALER, J. WULFF J. Metals, 1, n° 2, Trans. AIME, 186 (1949).

3.4. : J.J. GILMAN J. Appl. Phys., 31, 2208 (1960).

3.5. : J.J. GILMAN et P.P. GILLIS J. Appl. Phys., 35, 647 (1964).

3.6. : R. SHUTTLEWORTH Proc. Phys. Soc., A63, 444 (1950).

3.7. : C. HERRING *The physics of powder metallurgy*. W.E. Kingston Ed., Mc. Graw Hill, New York (1951).

3.8. : W.W. MULLINS *Metal surfaces : structure, energetics and kinetics*. American Society for metals , Metals Park., Ohio, p. 17 (1963).

3.9. : J.F. NICHOLAS Austral. J. Phys., 21, 21 (1968).

3.10. : J.M. BLAKELY et P.S. MAIYA Dans *Surfaces et interfaces*. J.J. Burke ed. Syracure University Press, Syracuse, New York (1967).

3.11. : J.P. BARBOUR, F.M. CHARBONNIER, W.T. DOLAN, W.P. DYKE, E.E. MARTIN, J.K. TROLAN Phys. Rev., 117, 1452 (1960).

3.12. : E.R. FUNK, H. UDIN, J. WULFF Trans AIME., 191, 1206 (1951).

3.13. : B.C. ALLEN Trans. Met. Soc., AIME, 215, 1621 (1969).

3.14. : H. UDIN, A.J. SHALER, J. WULFF Trans AIME, 185, 186 (1949).

3.15. : G.C. BENSON et R.S. YUEN Dans *The solid-gas interface*. E.A. Flood ed., Marcel Dekker Inc., New York (1967).

3.16. : R.R. WEILER, J. BEECKMANNS et R. Mc INTOSH Canad. J. Chem., 39, 1360 (1961).

3.17. : S.M. WEIDERHORN, R.L. MOSES et B.L. BEAN J. Amer. Ceram. Soc., 53, 18 (1970).

3.18. : A.R.C. WESTWOOD et T.T. HITCH J. Appl. Phys., 34, 3085 (1963).

3.19. : A.I. BAILEY et S.M. KAY Proc. Roy. Soc., A301, 47 (1967).

3.20. : E.D. GREENHILL et S.R. Mc DONALD Nature, 171, 37 (1953).

3.21. : W.M. KETCHAM et P.V. HOBBS Phil. Mag., 19, 1161 (1969).

3.22. : L. LE BLAN Communication particulière (Juin 1974).

3.23. : R.G. LINFORD *Surface thermodynamics of solids* dans *Solid state surface science*. Ed. M. Green, Marcel Dekker, New York (1973).

3.24. : D.H. BANGHAM et R.I. RAZOUK Trans. Faraday. Soc., 33, 1459 (1937).

4.1. : T. YOUNG Phil. Trans. Roy. Soc., (London), 95, 65 (1905).

4.2. : J.J. BIKERMAN *Solid surfaces* dans *Second international congress of surface activity*. Vol. III, Academic Press, New York N.Y., p. 191 (1967).

4.3. : B.A. PETHICA et T.J.P. PETHICA *The contact angle equilibrium* dans *second international congress of surface activity*. Vol. III, Academic Press, New York, p. 131 (1957).

4.4. : W.A. ZISMAN dans la discussion de l'article référence 4.5.

4.5. : R.E. JOHNSON JR. J. Phys. Chem., 63, 1655 (1959).

4.6. : G.R. LESTER J. Colloid. Sci., 16, 315 (1961).

4.7. : J.W. GIBBS *Collected works*. Vol. I, Longmans, Green, London (1928).

4.8. : R. SHUTTLEWORTH et G.L. BAILEY Discussions Faraday. Soc., n° 3, 16 (1948).

4.9. : A. DUPRE *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier Villars, Paris, p. 369 (1869).

4.10. : W.D. HARKINS et E.H. LOESER J. Chem. Phys., 18, 556 (1950).

4.11. : W.D. HARKINS et H.K. LIVINGSTONE J. Chem. Phys., 10, 348 (1952).

4.12. : A. DUPRE *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier Villars, Paris (1869).

4.13. : W.A. COOPER et W.A. NUTTALL J. Agr. Sci., 7, 219 (1915).

4.14. : V.R. GRAY Chemistry and industry, 23, 969 (1965).

4.15. : R.J. GOOD et L.A. GIRIFALCO J. Phys. Chem., 64, 561 (1960).

4.16. : F.M. FOWKES J. Colloid. Interf. Sci., 28, 493 (1968).

6.1. : H.E. RIES. Jr et D.C. WALKER J. Colloid. Sci., 16, 361 (1961).

6.2. : L.O. BROCKWAY et R.L. JONES Advan. Chem., 43, 275 (1964).

7.1. : F.M. FOWKES Advan. Chem., 43, 99 (1964).

7.2. : H.W. FOX et W.A. ZISMAN J. Colloid. Sci., 5, 514 (1950).

7.3. : K.S. DOSS et B.S. RAO Proc. Indian. Acad. Sci., 7A, 117 (1938).

7.4. : W.A. ZISMAN Advan. Chem., 43, 1 (1964).

7.5. : R.J. GOOD Advan. Chem., 43, 74 (1964).

7.6. : R. DEFAY Communication particulière (juin 1974).

A.1. : J.W. GIBBS *On the equilibrium of heterogeneous substances* dans *The scientific papers of J.W. GIBBS*. Vol. 1, Dover Publications Inc., New York, pp. 55-353 (1961).

A.2. : W.D. HARKINS *The physical chemistry of surface films*. Reinhold publishing corp., New York, pp. 80-82 (1952).

A.3. : N.K. ADAM *The physics and chemistry of surfaces*. 3rd ed., Oxford University Press, London, pp. 107-110 et pp. 404-407 (1941).

A.4. : R.E. JOHNSON J. Phys. Chem., 63, 1655 (1959).

A.5. : E.A. GUGGENHEIM *Modern thermodynamics by the methods of J.W. GIBBS*. Londres, Methuen (1933).

A.6. : R. DEFAY et I. PRIGOGINE *Tension superficielle et adsorption*. Ed. Desoer, Liège, Belgique (1951).

A.7. : P. VAN RYSSELBERGHE J. Physical chemistry, 42, 1022 (1938).

A.8. : DE DONDER *L'affinité*. 3 volumes, Gauthier Villars, Paris (1927), (1931) et (1934).

A.9. : DE DONDER *L'affinité*. 3 volumes, Gauthier Villars, Paris, p. 186, (1927).

A.10. : LORD KELVIN (W. THOMSON) Phil. Mag., (4), 17, 61 (1859).

A.11. : A. EINSTEIN Ann. der Physik, 4, 513 (1901).

A.12. : R. DEFAY et I. PRIGOGINE *Tension superficielle et adsorption*. Ed. Desoer, Liège, Belgique, p. 46 (1951).

A.13. : E. BAUER, J. GUASTALLA, L.P. GUASTALLA, A. LIZÉ J. Chim. Phys., 66, 99 (1969).

A.14. : J.W. Mc BAIN et HUMPHREYS J. Phys. Chem., 36, 300 (1932).

CONCLUSION GENERALE

Dans toutes les études se rapportant à la lubrification limite, les phénomènes interfaciaux, et en particulier ceux relatifs au mouillage, jouent un rôle fondamental. C'est donc parce que l'analyse de ces phénomènes requiert une connaissance approfondie de la physico-chimie des surfaces, que nous avons été amenés dans notre travail de thèse à considérer successivement :

1) - la mise au point de dispositifs expérimentaux de mesure du mouillage.

2) - la réalisation de différentes expériences de mouillage, permettant de mieux comprendre les phénomènes de mouillage eux-mêmes.

3) - la remise en question de certaines interprétations théoriques fondamentales concernant le mouillage.

4) - l'application des résultats obtenus, à l'étude théorique et expérimentale de la lubrification limite.

Ce travail semble avoir atteint son objectif; l'interprétation nouvelle des phénomènes de mouillage conduit à une meilleure compréhension de la lubrification limite.
De plus sa contribution à la physico-chimie des surfaces devrait pouvoir faire progresser les domaines appliqués suivants :

- produits de nettoyage (détergents)
- agents mouillants
- émulsions et écumes - suspensions
- imperméabilisation (tissus et matériaux)
- flottation des minerais
- adhésion (colles)
- soudure
- biochimie - biologie.

Rappelons enfin qu'au cours de tout ce travail, l'auteur a choisi d'utiliser le concept force, plutôt que le concept énergétique. En effet, la simplicité des raisonnements l'emporte sur la lourdeur et les difficultés inhérentes à la méthode énergétique. Qui plus est, n'oublions pas que l'on mesure, en fait, toujours des forces et des déplacements (tensiomètre), et non des énergies. Ce n'est cependant que la confrontation des résultats auxquels nous sommes ainsi parvenus avec les théories énergétiques, qui pourrait conduire à des schémas atomiques des phénomènes interfaciaux.

Vu.
Les membres du jury :

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de CHIMIE - BIOCHIMIE

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 26 juin 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN